

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

PROSESSI- JA MATERIAALITEKNIIKAN OSASTO

Materiaali- ja kalliotekniikan laitos

Jaakko Anttila

EPÄORGAANISTEN MATERIAALIEN KORKEALÄMPÖTILASYNTEESIN
FYSIKOKEMIALLLISET PERUSTEET

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 31.10. 1988.

Työn valvoja



Lauri Holappa
professori

Työn ohjaaja



Heikki Jalkanen
apulaisprofessori

ALKULAUSE

Työn valvojalle professori Lauri Holapalle ja työn ohjaajalle apulaisprofessori Heikki Jalkaselle esitän lämpimimmät kiitokset avusta, opastuksesta - ja pitkäpinnaisuudesta.

Samoin haluan kiittää kaikkia niitä laitoksella työskenteleviä, jotka ovat avullansa mahdollistaneet tämän työn valmistumisen. Kaikkien mainitseminen nimeltä venyttäisi listan kyynärän pituiseksi.

Lopuksi haluan kiittää opiskelukollegojani unohtumattomista remellyksistä ja muista asiaan kuuluvista hetkistä. Älkää menettäkö uskoanne diplomityön jälkeiseen elämään !

Otaniemessä 31.10. 1988

Jaakko Anttila

Tekijä ja työn nimi : Anttila, Jaakko Kustaa

EPÄORGAANISTEN MATERIAALIEN KORKEALÄMPÖTILASYNTEESIN
FYSIKOKEMIAALLISET PERUSTEET

Päivämäärä : 31.10. 1988

Sivumäärä : 69

Osasto : Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto

Professuuri : Mak-37
Metallurgia

Työn valvoja : Professori Lauri Holappa

Työn ohjaaja : Apulaisprofessori Heikki Jalkanen

Pääosin kirjallisuuslähteisiin perustuvassa työn alkuosassa käsitellään epäorgaanisten materiaalien synteessin perusteita. Termodynaamisten laskelmien perusteella voidaan selvittää voiko jokin tietty synteesi olla toteutettavissa, käytännössä synteessin onnistuminen riippuu viime kädessä kineettisistä tekijöistä. Kaasu-kaasu -synteessissä ratkaisevaksi tekijäksi prosessin onnistumisen kannalta nousee kondensoituvien aineiden osapaine kaasufaasissa. Korkealämpötilasynteeseissä voidaan lopputuotteen partikkelikokoon ja -kokojakaumaan vaikuttaa melko hyvin. Varsinkin kaasufaasissa tapahtuvilla synteeseillä päästään helposti alle yhden mikronin partikkelikokoihin ja lopputuote on hyvin puhdasta.

Plasmasynteesi on yksi lupaavista korkealämpötilasynteesimenetelmistä. Sillä voidaan valmistaa erilaisia karbideja, nitridejä, borideja ja oksideja. Synteesi on herkkä reagenssien syöttöpaikan ja syöttömäärien suhteen, mitä voidaan käyttää hyväksi tuotteen ominaisuuksien säätelmissä.

SHS - menetelmällä (Self-propagating high-temperature synthesis), joka on pääasiassa kiinteä-kiinteä -synteesi, voidaan syntetisoida kaikkia aineita, joiden syntyreaktiossa vapautuva lämpö määrä mahdollistaa reaktiorintaman etenemisen spontaanisti koko panoksen läpi. Jotta synteesi lähtisi käyntiin, on panoksen jotain osaa kuumennettava yli syttymislämpötilan T_{ig} .

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin SHS - menetelmää fenomenologisella tasolla. Syntetisoidut materiaalit olivat titaanikarbidi ja titaaniboridi, lähtöaineina käytettiin C-Ti- ja B-Ti -jauheseoksia. Tuotteet olivat hauraita, sienimäisiä ja erittäin huokoisia. Tyhjässä ja argonissa syntetisoitujen tuotteiden välillä ei ollut havaittavissa eroja. SEM -kuvien perusteella tuotteiden partikkelikoko oli 100 μm ja sitä pienempi. Röntgendifraktioanalyysi osoitti niiden olevan vertailukelpoisia referenssinä käytettyjen kaupallisten tuotteiden kanssa.

Sisälllys:	s.
1 Johdanto	1
2 Termodynaamiset perusteet	2
2.1 Lämpötila ja paine	2
2.2 Tasapainovakio	2
2.3 Gibbsin energia	4
2.4 Heterogeeninen systeemi	6
3 Erilaisia reaktiosysteemejä	9
3.1 Kiinteä - kiinteä	9
3.2 Kaasu - kaasu	9
3.3 Kaasu - kiinteä	10
4 Ydintyminen ja partikkelinkasvu	12
4.1 Ylikyllästeisyys	12
4.2 Homogeeninen ydintymisen	17
4.3 Heterogeeninen ydintyminen	19
4.4 Partikkelinkasvu	21
5 Erittäin korkeiden lämpötilojen synteesien erityispiirteitä .	23
6 Eräitä synteesimenetelmiä	27
6.1 Self-propagating high temperature synthesis, SHS	27
6.1.1 Yleistä	27
6.1.2 Adiabaattinen lämpötila, T_{ad}	28
6.1.3 Lämpötilan kontrollointi	31
6.1.4 Reaktion etenemistavat	33
6.1.5 Synteesin fysikaalisia piirteitä	34
6.1.6 Panoskoostumuksen vaikutus lopputuotteeseen	35
6.2 Plasmasynteesi	37
6.2.1 Yleistä plasmasta	37
6.2.2 Termisen plasman synnyttämistapoja	39
6.2.3 Plasmasynteesi	43
6.2.4 Esimerkkejä plasmasynteesistä	45
6.2.4.1 Titaaninitridisynteesi	45
6.2.4.2 Piikarbidi- ja piinitridisynteesi	48
6.3 Muita korkealämpötilasynteesimenetelmiä	49
6.3.1 Laserindusoitu synteesi	50
6.3.2 Titaaniboridisynteesi	51
6.3.3 Chemical Vapour Deposition, CVD	51
6.3.4 Elektronisuihkukuumennus-synteesi	52

7 Kokeellinen osa	54
7.1 Kokeiden tarkoitus	54
7.2 Materiaalit	54
7.3 Menetelmä ja laitteisto	55
7.3.1 Koelaitteisto	55
7.3.2 Kokeiden kulku	56
7.4 Tulokset	57
7.4.1 Materiaalien käyttäytyminen kokeissa	57
7.4.2 Termokemiaa	57
7.4.3 Röntgendifraktioanalyysi.....	60
7.4.4 SEM-analyysi	61
7.4.5 Yhteenveto anlyysituloksista	62
8 Yhteenveto	64
Kirjallisuusviitteet	66
Liitteet 1-5	70

1 Johdanto

Diplomityö on osa Suomen Akatemian teknistieteellisen toimikunnan tutkimushanketta n:o 14/051 "Uuden teknologian soveltaminen prosessimetallurgiassa".

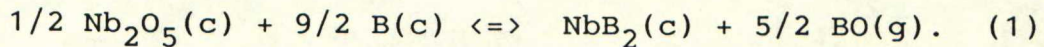
Pääosin kirjallisuuslähteisiin perustuvassa työn alkuosassa käsitellään ensin epäorgaanisten materiaalien synteessin perusteita, erilaisia reaktiosysteemejä, ydintymistapahtumaa ja partikkelinkasvua. Tämän jälkeen käsitellään tarkemmin kahta käytössä olevaa korkealämpötilasynteesimenetelmää; self-propagating high-temperature synthesis eli SHS- menetelmää ja plasmasynteesiä. Näiden synteesimenetelmien valinta johtuu siitä, että ne edustavat tietyssä mielessä korkealämpötilasynteessin kahta äärirajaa. SHS- menetelmä perustuu (ainakin pääosin) kiinteä-kiinteä reaktioon ja oman reaktiolämmön hyväksikäyttöön korkean lämpötilan saavuttamiseksi, plasmasynteesissä taas lämpö tuodaan "puhtaana" kaasufaasin kautta reaktiokaasuseokseen tai kiintoaine-kaasu -suspensioon. Toisaalta näistä menetelmistä löytyi runsaasti aineistoa, eivätkä muut aihepiiriin liittyvät menetelmät, joista on mainittu muutamia hajasimerkkejä, muodosta selkeää kokonaisuutta.

Kokeellisessa osassa perehdyttiin SHS- menetelmään fenomenologisella tasolla. Syntetisoidut materiaalit olivat titaanikarbididi ja -boridi. Tuotteiden analysointi tapahtui röntgendifraktio- ja SEM- menetelmillä. Röntgendifraktioanalyysissä tuotteita verrattiin kaupallisiin valmisteisiin.

2 Termodynaamiset perusteet

2.1 Lämpötila ja paine

Kun aletaan tarkastella erilaisia ainesysteemejä termodynaamiselta kannalta, ovat faasien stabiilisuuden kannalta tärkeimmät tekijät ainemääräsuhteet sekä vallitseva lämpötila ja paine. Kun liikutaan suhteellisen suppealla painealueella (kymmeniä, korkeintaan satoja baareja) paine vaikuttaa stabiilisuuteen vain silloin, kun reaktioihin osallistuu kaasuja. Esimerkiksi niobiboridia voidaan valmistaa seuraavan reaktion mukaisesti:



Kuvassa 1 on esitetty reaktiossa (1) syntyvän boorioksidin osapaineen muutos lämpötilan funktiona. Kuvasta näemme, että sen osapaine saavuttaa yhden ilmakehän 2100 kelvinin lämpötilassa. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että jos toimitaan normaali-ilmanpaineessa, on niobiboridin valmistaminen reaktion (1) mukaisesti mahdollista vain jos lämpötila on korkeampi kuin 2100 K.

2.2 Tasapainovakio

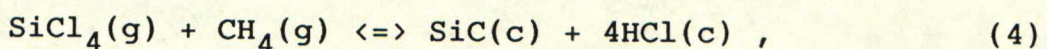
Tietyn reaktion dynaamista tasapainotilaa kuvataan tasapainovakiolla:

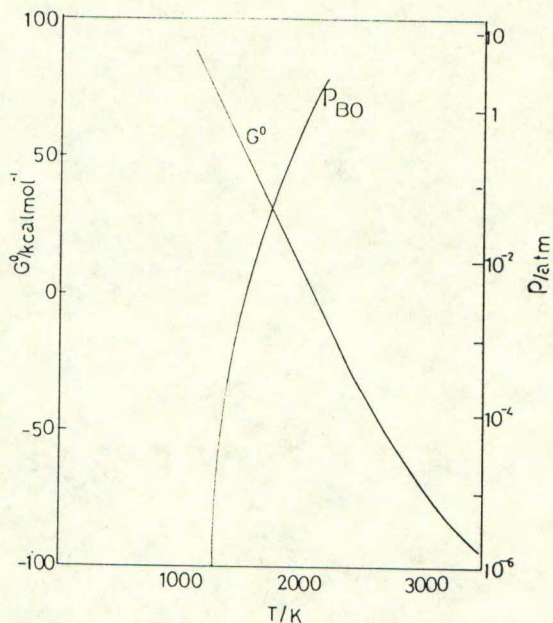


$$K_2 = a_{\text{X}}a_{\text{Y}}/a_{\text{A}}a_{\text{B}}, \quad (3)$$

missä K_2 on reaktion (2) tasapainovakio.

Esimerkiksi metallihalidien ja metaanin välisen reaktion,





Kuva 1. Boorioksidin osapaineen ja reaktion (1) Gibbsin energian lämpötilariippuvuus. /1/

Kun kaasumaisen boorin aktiivisuus ilmaistaan osapaineena, saadaan reaktion (1) tasapainovakiolle lauseke

$$k_1 = \frac{a_{NbB_2} \cdot (p_{BO}/p^\circ)^{5/2}}{a_{Nb_2O_3}^{1/2} \cdot a_B^{9/2}}$$

Jos puhtaiden kondensoituneiden faasien (yhdisteiden), niobioksidin, niobiboridin sekä boorin ja kaasufaasin välillä vallitsee tasapaino, saadaan edellisestä lausekkeesta kun merkitään

$$a_{NbB_2} = a_{Nb_2O_3} = a_B = 1$$

$$k_1 = p_{BO}/p^\circ = p_{BO}/\text{atm}$$

Boorioksidin höyrynpaineen ja reaktion (1) Gibbsin energian standardimuutoksen välillä on siis edellämainituissa olosuhteissa yhteys

$$\Delta_R G^\circ \text{ (kuvassa } G^\circ) = -5/2 RT \ln(p_{BO}) .$$

tasapainovakio on suuri, eli tasapaino on voimakkaasti tuotteiden puolella. Vastaavasti kaasumaisen metalliyhdisteen ja hiilivedyn välisen reaktion tasapainovakio on pieni, mutta kasvaa nopeasti lämpötilaa nostettaessa.

2.3 Gibbsin energia

Sen voiko jokin reaktio tapahtua, ja kuinka pitkälle se voi edetä, määrää viime kädessä reaktiossa tapahtuva Gibbsin energian muutos ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Mitä negatiivisemmän arvon se saa, sitä pidemmälle reaktio voi edetä. Tällä kohtaa on syytä tähdentää, että Gibbsin energian muutoksen suuruus ilmaisee ainoastaan reaktion ajavan voiman suuruuden, eli sen potentiaalín, joka reaktiolla on tapahtuakseen.

Isobaaris-isotermisen kemiallisen reaktion ajavaksi voimaksi voidaan käsittää partiaallinen moolinen Gibbsin reaktioenergia so. Gibbsin energian ensimmäinen derivaatta reaktiomäärän (reaktion edistymisasteen) suhteen:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (5a)$$

jossa $\Delta_R G^\circ$ on Gibbsin energian muutos standardireaktiossa eli Gibbsin energian standardimuutos, a_i on reaktiokomponentin i aktiivisuus ja ν_i on reaktiokomponentin i stökiometrinen kerroin kemiallisessa reaktioyhtälössä. Reaktiolle (2) partiaallinen moolinen Gibbsin reaktioenergia eli reaktiopotentiaali saa näinollen muodon

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln(a_X a_Y / a_A a_B) \quad (5b)$$

Kaasumaisille komponenteille, jotka muodostavat ideaalisen kaasuseoksen, aktiivisuus ilmaistaan yleensä komponentin osapaineen ja standardipaineen p° suhteena eli $a_i = p_i / p^\circ$. Standarditilana on yleensä puhdas kaasuyhden ilmakehän paineessa ($1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$).

Kondensoidussa seosfaasissa esiintyvän komponentin aktiivisuus on vastaavasti $a_i = p_i/p_i^\circ$, jossa p_i° on puhtaan aineen i höyrynpaine. Aktiivisuuden riippuvuus seosfaasin koostumuksesta saadaan ilmaisemalla aktiivisuus pitoisuuskoordinaatin (yleensä mooliosuus) ja aktiivisuuskertoimen tulona, esim. $a_i = \gamma_i x_i$, jossa x_i on mooliosuus ja γ_i mooliosuusperustainen aktiivisuuskerroin. Tasapainolausekkeissa, joissa (ideaali)kaasukomponentin termodynaaminen aktiivisuus ilmaistaan standarditilan, puhdas kaasu, suhteen, pitäisi aktiivisuus siis aina ilmaista osapaineen ja standardipaineen suhteena, siis $a_i = p_i/p^\circ$. Seuraavassa esityksessä käytetään aktiivisuuden ilmaisemiseen yksinkertaisuuden vuoksi pelkkää osapaineen symbolia, jonka lukuarvo on suhteen p_i/p° kanssa sama silloin kun standarditilana on puhdas kaasu yhden ilmakehän paineessa ja dimensiona atmosfääri, atm.

Yhtälöstä (5a) saadaan tasapainoehdoksi isobaaris-isotermiselle reaktiolle $[(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Delta_R G = 0]$

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln \prod a_i^{\nu_i} \quad , \quad (6a)$$

ja edelleen kun

$$\prod a_i^{\nu_i} = K \quad ,$$

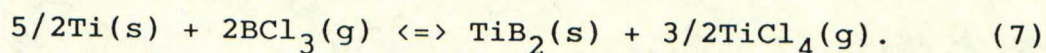
$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K \quad . \quad (6b)$$

Yläindeksi ^{*} viittaa aktiivisuuden arvoon tasapainotilassa, ja K on kuten tunnettua reaktion tasapainovakio. Kuvassa 1 on esitetty myös Gibbsin energian standardimuutoksen lämpötilariippuvuus reaktiolle (1).

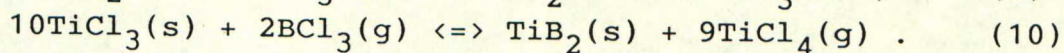
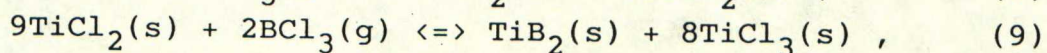
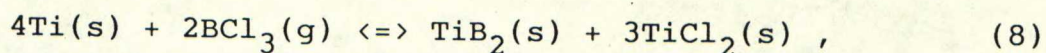
Käytännön prosesseissa, joissa esiintyy kondensoituneita faaseja ja jyrkkiä lämpötilagradientteja, kuten usein kaasufaasisynteeseissä, reaktioiden toteutumisen asteen määrää usein kinetiikka ja lopputulos saattaa olla varsin kaukana lasketusta tasapainosta !

2.4 Heterogeeninen systeemi

Heterogeenisellä systeemillä tarkoitetaan sellaista ainesysteemiä, jossa on läsnä vähintään kahta aineen eri olomuotoa. Heterogeenisissä systeemeissä (materiaalien synteeseissä) haluttu lopputuote on kiinteä, ja usein ainakin joku lähtöaineista on jossain vaiheessa kaasufaasissa) reaktiot ovat toisinaan hyvinkin komplisoituneita. Esimerkiksi titaaniboridia voidaan syntetisoida seuraavasti /2/:



Tämä on kuitenkin summareaktio, sillä kokeet osoittavat, että synteesi taphtuu ainakin seuraavien osareaktioiden kautta:



Reaalisen prosessin oletetaan olevan vielä edellä esitettyäkin kompleksisemmän./2/

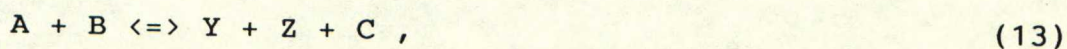
Tarkasteltaessa kompleksisia reaktiosysteemejä, on käsittely usein tarkoituksenmukaista ulottaa osasysteemeihin tai osareaktioihin ja niiden tasapainoehtoihin. Tällöin reaktioita ei jouduta yhdistelemään. Esimerkiksi reaktio (2) saattaa jatkua (esim. dissosiaatioreaktio):



jolle tasapainovakio on

$$K_{11} = a_{\text{Z}}a_{\text{C}}/a_{\text{X}}. \quad (12)$$

Yhdistämällä (2) ja (11) saadaan



jolle

$$K_{13} = a_{\text{Y}}a_{\text{Z}}a_{\text{C}}/a_{\text{A}}a_{\text{B}}. \quad (14)$$

Edelleen

$$\begin{aligned} K_2 K_{11} &= (a_X a_Y / a_A a_B) \cdot (a_Z a_C / a_X) \\ &= K_{13} . \end{aligned} \quad (15)$$

Koska

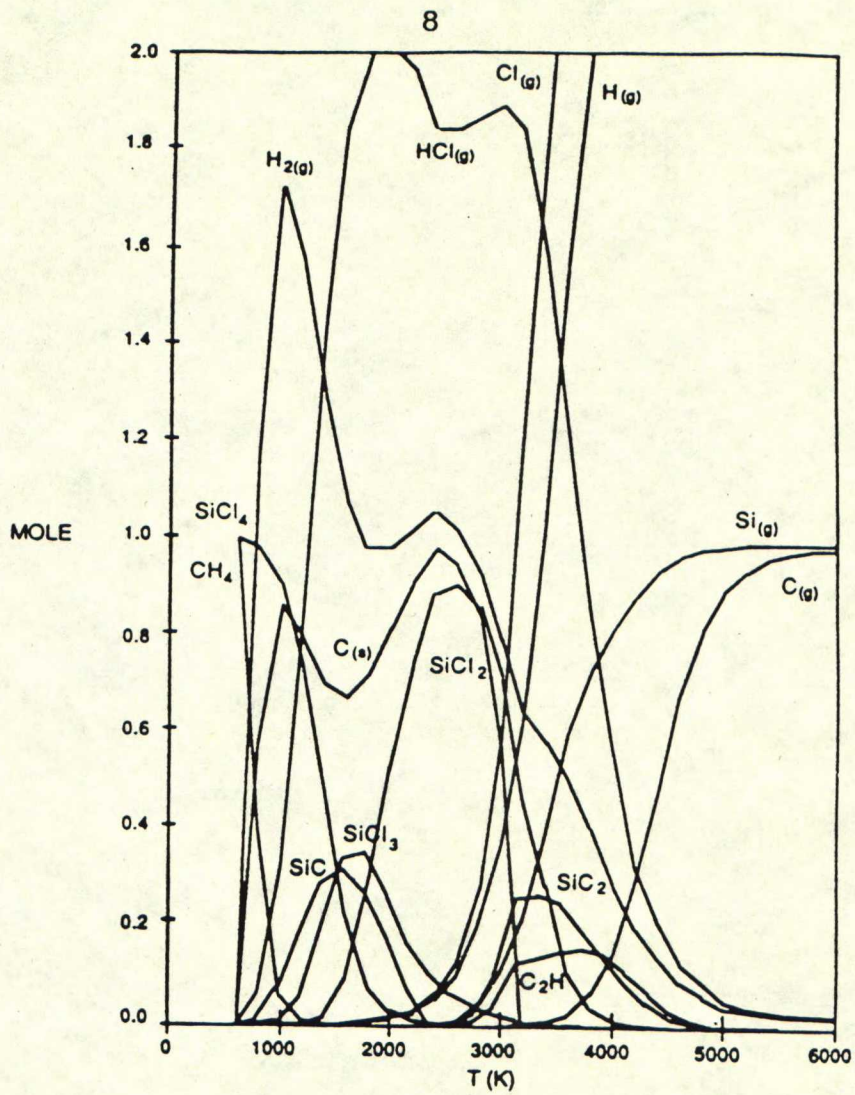
$$-RT \ln K_{13} = -RT \ln K_2 - RT \ln K_{11} , \quad (16)$$

saadaan yhtälön 6 b) mukaisesti

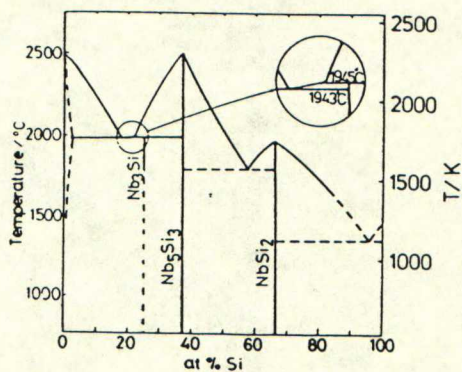
$$\Delta G_{13}^\circ = \Delta G_2^\circ + \Delta G_{11}^\circ . \quad (17)$$

Kompleksistenkin reaktiosysteemien tasapainotila voidaan periaatteessa ratkaista määräämällä riippumattomien reaktioiden tasapainoehdoista eri faasien koostumukset ja ainemäärät. Pidemmälle kehitetyissä menetelmissä koko systeemin Gibbsin energia ilmaistaan vakiolämpötilassa faasien koostumuksen ja ainemäärien funktiona ja tasapainotila ratkaistaan minimoimalla Gibbsin energia. Kun reaktiosysteemin tasapainotila ratkaistaan muuttamalla lämpötilaa hyppäyksittäin (esim. 50 K välein), saadaan konstruoitua kuvan 2 a) kaltaisia piirroksia. Siinä on esitetty systeemin $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 + 5\text{Ar}$ koostumus lämpötilan funktiona. Vaaka-akselilla on lämpötila kelvineissä, pystyakselilta selviävät mooliosuudet.

Käytännössä piirrosta laadittaessa voidaan hyvin pieninä pitoisuuksina esiintyviä faaseja jättää pois kuvan edustavuuden siitä pahemmin kärsimättä (tästä tuonnempana lisää). Käytännössä piirrosten konstruointi tapahtuu tietokoneohjelmia hyväksikäyttäen. Tällaisia järjestelmiä ovat esim. SOLGASMIX, FACT ja THERMOCALC. Näissä ohjelmissa laskenta tapahtuu edellä esitetyn periaatteen mukaisesti. Syöttötietoina käytetään aineiden ΔG° - arvoja sekä myös aktiivisuus- ja vuorovaikutuskertoimia. Oleellinen ero tällaisten piirrosten ja "tavallisten" (x -T) - faasidiagrammien, esim. kuva 2 b), välillä on se, että mukana on myös kaasufaasi.



Kuva 2 a). $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 + 5\text{Ar}$ -systeemin koostumuksen lämpötilariippuvuus. /3/



Kuva 2 b). Nb-Si -systeemin (x - T) -faasidiagrammi. /4/

3 Erilaisia reaktiosysteemejä

Tässä kappaleessa käsitellään reaktiosysteemejä lähtöaineiden olotilan mukaan jaoteltuna.

3.1 Kiinteä - kiinteä

Tyypillinen tilanne on sellainen, että kiinteä - kiinteä - reaktioissa entropian muutos on pieni, jolloin:

$$\Delta_R G_T^\circ = \Delta_R H_T^\circ - T \Delta_R S_T^\circ \approx \Delta_R H_T^\circ . \quad (18)$$

Spontaanin reaktion edellytyksenä on tällöin suuri reaktiolämpö. Vaikka kiinteä - kiinteä -synteetit ovatkin usein voimakkaasti eksotermisiä (esim. termiittireaktio, ja yleisemmin SHS, jota käsitellään tuonnempana) jolloin niillä on hyvin negatiivinen Gibbsin energian muutos tietyn lämpötilan yläpuolella, ei synteetin onnistuminen ole aina itsestään selvää. Kiinteä - kiinteä -reaktioissa, vaikka aineet jossain vaiheessa usein sulavatkin tai peräti osin höyrystyvät, on reaktion rajoittavana tekijänä yleensä kinetiikka. Tuotteen muodostuminen riippuu voimakkaasti aineensiirrosta, johon vaikuttavat myös lähtöaineiden partikkelikokojakaumat ja niiden puhtaus. Kiinteä - kiinteä -synteetit ovat tyypillisesti panosprosesseja.

3.2 Kaasu - kaasu

Kahden tai useamman kaasun reaktio on kineettisesti ihanteellisin. Reagoivien aineiden kontakti on hyvä, ja reaktiot yleensä nopeita - jälleen on huomattava lämpötilan vaikutus reaktionopeuksiin. Edellisten syiden vuoksi reaktanttien viipymäajat ovat lyhyitä, yleensä koko reaktorin tilavuus on hyötykäytössä ja synteisiä voidaan ajaa jatkuvatoimisesti. Kaasumaisten aineiden käyttö kuitenkin asettaa omat rajoituksensa tuotannon määrälle aikayksikössä. Tässäkin tapauksessa on lähtöaineiden puhtaus yksi synteetin onnistumisen kannalta ensiarvoisen tärkeä seikka.

3.3 Kaasu - kiinteä

Kineettisesti ajatellen tämä systeemi asettuu odotetusti kahden edellisen välimaastoon. Usein vaaditaan kiinteän aineen höyrystyminen ennen varsinaisen synteessin tapahtumista. Tämä onkin juuri se askel prosessissa, joka rajoittaa esim. karbidien ja nitridien syntetisointia oksidisista materiaaleista pelkistävässä atmosfäärissä. Taulukosta 1 näemme, että IV -ryhmän oksideilla (Ti, Si, Zr) pelkistävä atmosfääri, verrattuna inerttiin, helpottaa höyrystymistä (metallilla matalampi höyrystymislämpötila yhden ilmakehän paineessa, T_{pt} , kuin oksidilla), asian ollessa päinvastainen V - ja VI -ryhmän (V, Nb, Mo, Wo) aineilla.

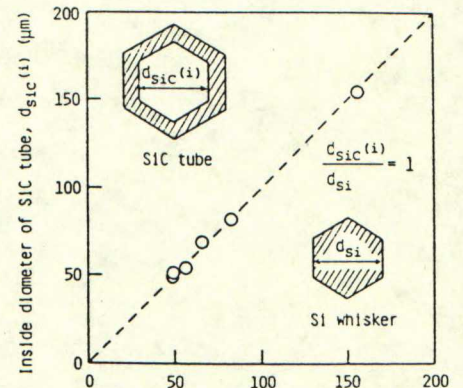
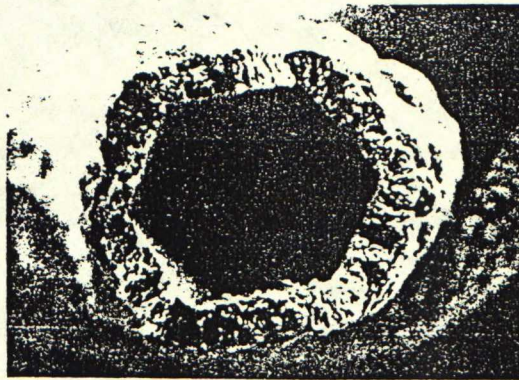
Kiinteä - kaasu -synteessin kinetiikkaa kuvaa mainiosti seuraava esimerkki: SiH_4 - CH_4 -kaasuista voidaan syntetisoida piikarbidia (reaktio 27). Ensin syntyy vapaata piitä (joten toisena lähtöaineena voisi olla puhdas Si:kin eli kaasu - kiinteä - systeemi), joka sitten hiilettyy. Jos CH_4 :n virtausmäärä on pieni, ovat syntyvät piikarbidiviskerit (viskeri=mikrokuiturakenne) onttoja, ts. Si diffuntoituu pintaan. Jos metaanin virtaus on sen sijaan suuri, tapahtuu nopea hiilettyminen, jolloin pintaan syntyy halkeamia. Tällöin CH_4 pääsee diffuntoitumaan sisään, ja syntyvät viskerit ovat kiinteitä. Kuvat 3 a) ja b).

Erilaisia synteesejä käyttäen voidaan päästä samaan lopputuotteeseen. Tuotteiden fysikaaliset ominaisuudet ovat tällöin luonnollisesti erilaiset. Tätä voidaan käyttää hyväksi haluttuun lopputulokseen pääsemiseksi. Esimerkiksi nitridejä ja karbideja voidaan valmistaa useilla eri tavoilla, vaihtoehtoina ovat (kuva 4):

- A Lähtöaineiden yhdistepartikkelien muodostaminen ja niiden terminen hajotus
 - B Lopputuotteen ytimien muodostaminen kaasufaasista ja niiden kasvattaminen
 - C Metallipartikkeleiden typetys tai hiiletys
- Kuvan prosessit viittaavat edellisiin synteesitapoihin.

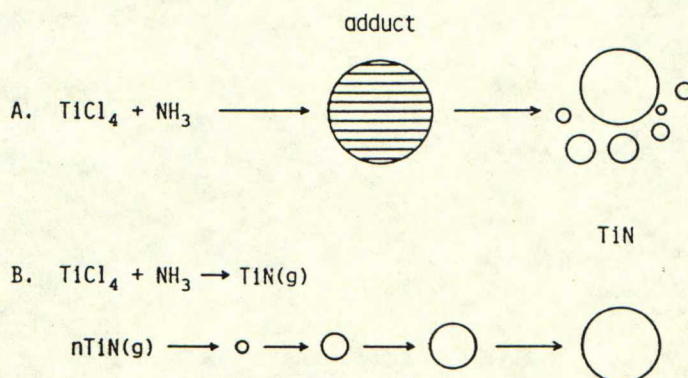
Taulukko 1. Eräiden oksidien höyrystymislämpötiloja eri atmosfääreissä. Taulukossa esiintyvä lambda on lämmönjohtavuus. /5/

Oxide	Me:O:Ar moles	T _{pt} , K cond. phase	$\lambda \cdot 10$, $\frac{W}{m \cdot K}$	Me:O:C:H:N moles	T _{pt} , K cond. phase	λ , $\frac{W}{m \cdot K}$
TiO ₂	1:2:51	<u>3200</u> TiO	0.82	1:2:3:8:40	<u>2800</u> Ti	0.220
SiO ₂	1:2:51	<u>2600</u> SiO ₂	0.773	1:2:3:8:40	<u>2500</u> Si	0.1908
ZrO ₂	1:2:51	<u>3900</u> ZrO ₂	0.964	1:2:3:8:40	<u>3700</u> Zr	0.269
V ₂ O ₅	1:2.5:52.83	<u>2400</u> V ₂ O ₄	0.739	1:2.5:3.5: 9.33:40	<u>2900</u> V	0.221
Nb ₂ O ₅	1:2:5:51	<u>2900</u> Nb ₂ O ₅	0.837	1:2:5:3:8:40	<u>4100</u> Nb	0.320
MoO ₂	1:2:49.16	<u>3200</u> Mo	0.878	1:2:2.5:6.66	<u>3900</u> Mo	0.282
W ₂ O ₃	1:3:54.66	<u>4400</u> W	0.108	1:3:4:10.66	<u>4800</u> W	0.380



Kuvat 3 a) ja b). /6/

- a): Si-viskerin CH₄-H₂ -hiilettyksellä saatu SiC-putki. Hiiletysolosuhteet: [CH₄] = 1%, [H₂] = 99%, 2h 1390°C ja 3h 1450°C.
- b): Si-viskerin koko ennen ja jälkeen CH₄ -hiilettyksen. Olosuhteet samat kuin edellä.



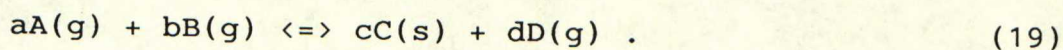
Kuva 4. Eri synteesireittejä TiN:n valmistamiseksi. /6/

4 Ydintyminen ja partikkelinkasvu

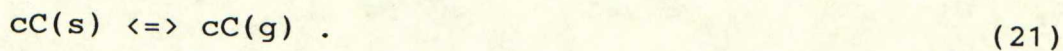
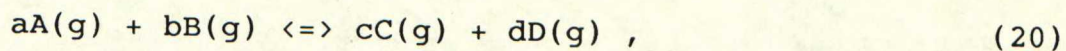
4.1 Ylikyllästeisyys

Kaasuseoksen ylikyllästeisyydellä tarkoitetaan sitä, että tietyn aineen osapaine kaasufaasissa on k.o. lämpötilassa suurempi kuin sen kondenssin faasin höyrynpaine. Jotta jokin aine voisi ydintyä kondenssiksi faasiksi, täytyy kaasufaasin olla aina jonkin verran ylikyllästeinen. Ylikyllästeisyyttä voidaankin pitää yhtenä synteesin onnistumisen mittana. Kyläinen höyry syntyy, kun reaktio tapahtuu tuotteen kondensoitumislämpötilan alapuolella tai siihen päästään jäähdytyksen avulla. Kondensoituminen voi tapahtua sekä neste-, että kiinteäksi faasiksi.

Matemaattisesti ylikyllästeisyysaste (SS, supersaturation ratio) voidaan määritellä seuraavasti; tarkastellaan reaktiota:



Sen voidaan katsoa koostuvan kahdesta eri osasta, kaasu - kaasu- ja faasinmuutos-reaktioista:

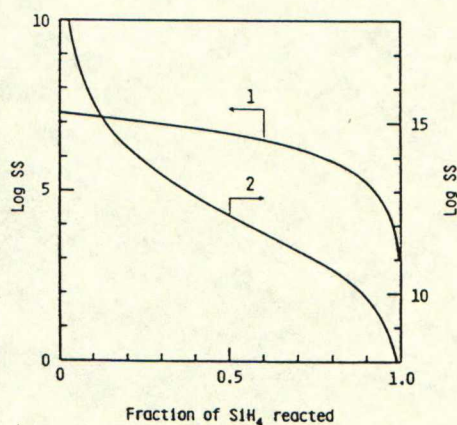


Ylikyllästeisyysaste on

$$SS = P_C^C(20)/P_C^o(21) . \quad (22)$$

Taulukko 2. Karbidien ja nitridien syntetisoiminen kaasusysteemeistä; reaktiot ja niiden tasapainovakiot eri lämpötiloissa sekä jauheen muodostuminen (O=jauhetta muodostui, X=jauhetta ei muodostunut). /6/

No.	Reaction	Equilibrium constant (log K_p)		Formation of powder ^a	
		1000°C	1500°C	≤1500°C	plasma
1	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \frac{4}{3}\text{N}_2 = \frac{1}{3}\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{HCl}$	1.1	1.4	×	
2	$\text{SiCl}_4 + \frac{4}{3}\text{NH}_3 = \frac{1}{3}\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{HCl}$	6.3	7.5	○	
3	$\text{SiH}_4 + \frac{4}{3}\text{NH}_3 = \frac{1}{3}\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{H}_2$	15.7	13.5	○	
4	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 = \text{SiC} + 4\text{HCl}$	1.3	4.7	×	○
5	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 = \text{SiC} + 3\text{HCl}$	4.5	(6.3)	×	○
6	$\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 = \text{SiC} + 4\text{H}_2$	10.7	10.7	○	
7	$(\text{CH}_3)_4\text{Si} = \text{SiC} + 3\text{CH}_4$	11.1	10.8	○	
8	$\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{TiN} + 4\text{HCl}$	0.7	1.2	×	
9	$\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{TiN} + 4\text{HCl}$	4.5	5.8	○	
10	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 = \text{TiC} + 4\text{HCl}$	0.7	4.1	×	○
11	$\text{TiI}_4 + \text{CH}_4 = \text{TiC} + 4\text{HI}$	0.8	4.2	○	
12	$\text{TiI}_4 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{TiC} + 4\text{HI}$	1.6	3.8	○	
13	$\text{ZrCl}_4 + 2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{ZrN} + 4\text{HCl}$	-2.7	-1.2	×	
14	$\text{ZrCl}_4 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{ZrN} + 4\text{HCl}$	1.2	3.3	○	
15	$\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 = \text{ZrC} + 4\text{HCl}$	-3.3	1.2	×	
16	$\text{MoCl}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{Mo}_2\text{C} + 5\text{HCl}$	19.7	(18.1)	○	
17	$\text{MoO}_2 + \frac{1}{2}\text{CH}_4 + 2\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{Mo}_2\text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	11.0	(8.0)	○	
18	$\text{WCl}_6 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 = \text{WC} + 6\text{HCl}$	22.5	22.0	○	



Kuva 5. Reaktion $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{SiC} + 4\text{H}_2$ ylikyllästeisyys 1600 K lämpötilassa. /6/

1: $[\text{SiH}_4]_0 = [\text{CH}_4]_0 = 2\%$, $[\text{H}_2]_0 = 96\%$

2: $[\text{SiH}_4]_0 = [\text{CH}_4]_0 = 2\%$, $[\text{H}_2]_0 = 0\%$

Koska (huomaa sivun 5 ospaineiden käyttöä koskeva muistutus)

$$P_C^C(20) = (K_{20} \cdot P_A^a \cdot P_B^b) / P_D^d \quad (23)$$

ja

$$P_C^C(21) = K_{21} \quad (24)$$

sekä

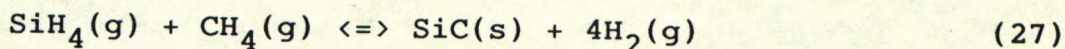
$$K_{20}/K_{21} = K_{19} , \quad (25)$$

voidaan kirjoittaa

$$SS = (K_{19} \cdot P_A^a \cdot P_B^b) / P_D^d . \quad (26)$$

Taulukkoon 2 on koottu eri lähteistä tietoa siitä onko tietyillä reaktioilla onnistuttu syntetisoimaan jauheita. Samassa taulukossa on laskettuna k.o. reaktioiden tasapainovakiot, jotka vastaavat edellisen matemaattisen esityksen K_{19} :ta. Tuloksista huomataan voimakas korrelaatio synteessin onnistumisen ja ylikyllästeisyyden [vrt.(26)] välillä. Mitä suurempi $\log K_p$ -arvo, sitä enemmän reaktiotasapaino on tuotteiden puolella, mistä seuraa kaasufaasin voimakas ylikyllästeisyys ja sitä kautta ydintyminen.

Paitsi lämpötilasta, on ylikyllästeisyys jo määritelmänsäkin mukaisesti riippuvainen reaktioon osallistuvien aineiden määristä (osapaineista, aktiivisuuksista). Kuvassa 5 on esitetty reaktion

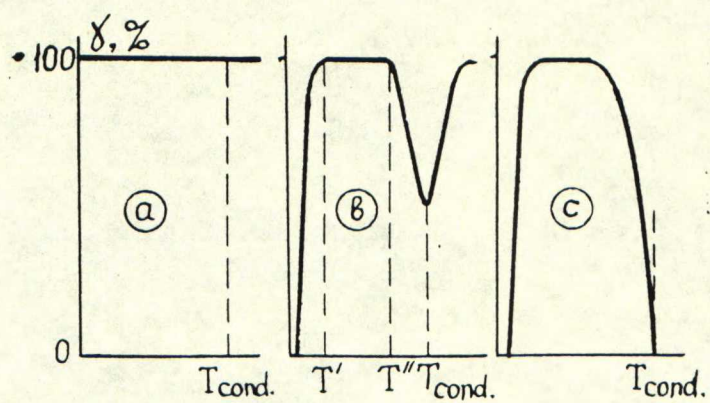


ylikyllästeisyyden aste reagoineen SiH_4 :n määrän funktiona kahdella eri alkuvetypitoisuudella (esitys on laskennallinen, vrt. kappale 3.3). Vaaka-akselina on reagoineen SiH_4 :n määrä, pystyakselin ollessa ylikyllästeisyyden logaritmi. Nähdään, että alussa, kun lähtöaineet eivät ole vielä reagoineet kuin

osaksi ja niiden osapaine on näinollen suuri, on ylikyllästeisyyden aste korkea. Reaktion edetessä kohti tasapainotilannetta aste putoaa reaktanttien kulutuksen vuoksi. Samoin alkutilanteen vedyn määrällä on suuri merkitys, mikä näkyy jo suoraan kaavasta (26). Jos vety eliminoidaan alkutilanteessa on kaasufaasissa aluksi ainoastaan reaktion lähtöaineita. Tällöin reaktio on vieläkin kauempana tasapainotilanteestaan ja ylikyllästeisyyden aste näinollen suurempi. Ylikyllästeisyyteen vaikuttavat myös kondenssin faasin mahdollisuudet ydintyä, ja näin vähentää kondensoituvan aineen määrää kaasufaasissa.

Ylikyllästeisyys tuotteen suhteen ei kuitenkaan ole aina kyseessä kondensoituneen faasin muodostuessa. Kuvassa 6 on esitetty kolme eri tapausta. Kuvioon on merkitty T_{cond} , joka vastaa kiinteän faasin muodostumislämpötilaa. Pystyakselille on merkitty halutun tuotteen saanto kiintofaasiin.

Tapaus A vastaa tilannetta, jossa kaasun koostumus vastaa T_{cond} ympäristössä tuotteen koostumusta. Kyseessä on "fysikaalinen" kondenssifaasin muodostuminen. Tapauksessa B on kyseessä sellainen prosessi, jossa k.o. lämpötilan ympäristössä läsnä on muitakin kaasumaisia aineita. Kiinteytymiseen liittyy tällöin kemiallisia reaktioita, ja jotta päästäisiin optimaaliseen tulokseen, on halutulla lämpötilavälillä ($T' < T < T''$) reaktioille annettava riittävästi aikaa mennäkkeen loppuun. Tällöin välttään parhaiten epäpuhtauksien (esim. pelkistyksessä alempia oksideja) mukaantulolta. Kolmas tapaus, C, on sellainen, jossa lopputuotteen molekyylejä ei ole vielä muodostunut. Tällöin sekä ydintymiseen, että partikkelinkasvuun liittyy kemiallisia reaktioita ja kinetiikka näyttelee tärkeää roolia.



Kuva 6. Erilaisissa prosesseissa saavutettava halutun tuotteen saanto kiintofaasiin lämpötilan funktiona. /7/

4.2 Homogeeninen ydintyminen

Homogeenista ydintymistä tapahtuu, kun kaasufaasi on niin ylikyllästeinen, että toisiinsa törmäävien molekyylien määrä on riittävän suuri ylittämään kriittisen koon. Kriittisellä koolla tarkoitetaan sellaista partikkelikokoa, jota suuremmat partikkelit ovat kykeneviä kasvamaan ts. niiden tilavuusenergia on suurempi kuin ydintymistä vastustava pintaenergia. Tämän vaiheen jälkeen tilanne vastaa heterogeenista ydintymistä, tai oikeammin partikkelinkasvua.

Ydintymiseen liittyy "vapaan energian" muutos /8/:

$$\Delta F = \Delta F_V + \Delta F_S + \Delta F_E , \quad (28)$$

missä ΔF_V = kemiallisen "vapaan energian" muutos, ΔF_S = pintaenergian muutos ja ΔF_E = jännitysenergian muutos. Kemiallisen "vapaan energian" muutos on negatiivinen. Se johtuu juuri ylikyllästeisyydestä. Muut energian muutokset ovat yleensä positiivisia. Jännitysenergian termi voidaan yleensä jättää huomioimatta, jolloin (28) voidaan kirjoittaa muotoon:

$$\Delta F = 4/3 (\pi r^3 \Delta F_V) + 4\pi r^2 \gamma \quad (29)$$

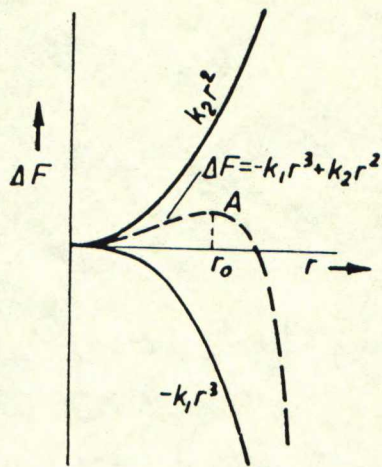
$$= -k_1 r^3 + k_2 r^2 , \quad (30)$$

kun ajatellaan ydin pallomaiseksi ja merkitään sen säteeksi r . Ytimen ja kaasun rajapinnan energiaa pintayksikköä kohden, pintajännitysvakiota, on merkitty γ :llä. Kaavoista (29) ja (30) ilmenee, että ydintymiseen liittyy ns. suuruusefekti. Ydin tulee stabiiliksi vasta, kun se on saavuttanut jo aiemmin mainitun kriittisen koon (r_0). Vasta tämän jälkeen vapaa energia pienenee ytimen kasvaessa. Kriittiseksi säteeksi saadaan ehdosta $d(\Delta F)/dr=0$:

$$4\pi r^2 \Delta F_V + 8\pi r \gamma = 0 , \quad (31)$$

eli

$$r_0 = -2\gamma/\Delta F_V . \quad (32)$$



Kuva 7. Suuruusefekti homogeenisessa ydintymisessä. /8/

Jotta ydintyminen voisi tapahtua, on siis ylitettävä tietty kynnysenergia A:

$$A = 16\pi\gamma^3 / 3(\Delta F_V)^2 . \quad (33)$$

Kuvassa 7 on esitetty energioiden muutoksia ytimen säteen funktiona.

Ydintymisen astetta, vaikka kysessä olisikin ydintyminen läsnäolevan kondensoituneen faasin pinnalle, voidaan kuvata yhtälöllä, joka kertoo ydintymisen asteen nestepisaroiden ydintyessä ylikyllästeisestä höyrystä:

$$I = I_0 \sigma^{1/2} (P/T)^2 \exp \left\{ - \frac{16 \pi \sigma^3 v^2}{3 k T (k T \ln P/P_0)^2} \right\} \quad (34)$$

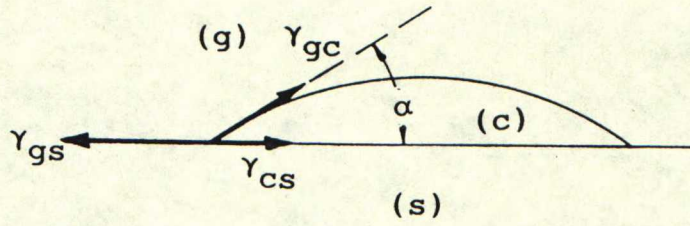
σ ja P ovat nesteen pintajännitys ja höyrynpaine, v nesteessä olevan molekyylin tilavuus, ja P_0 nesteen tasapainohöyrynpaine lämpötilassa T .

4.3 Heterogeeninen ydintyminen

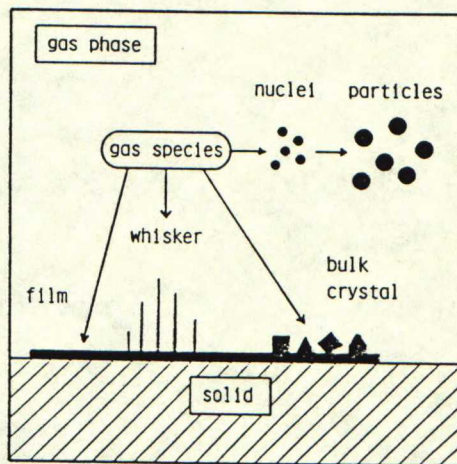
Heterogeenisellä ydintymisellä tarkoitetaan aineen ydintymistä läsnäolevan kondensoituneen faasin pinnalle. Ydintyminen voi siis tapahtua kaasufaasista

- reaktorin seinämille, jolloin voi muodostua filmi, kiteitä tai viskereitä,
- sulamattomien partikkeleiden pinnalle,
- kaasufaasiin tahallaan lisättyjen, tuotetta olevien pienten partikkeleiden, "siementen" pinnalle. Tällöin tuotteena on viskeri tai jauhe.

Viimeksimainitun siementämisen hyödystä ollaan kahta mieltä. Lähteessä /6/ mainitaan siemeniä lisäämällä vähän alijäähtyneestä kaasufaasista saatavan viskereitä, kun taas Minnesotan yliopistossa tehdyssä kokeessa, /9/, onnistuttiin, partikkeliin ja -muodon kontrollin sijasta, saamaan aikaan ainoastaan kaksi maksimia partikkelikokojakumaan !



Kuva 8. Heterogeeninen ydintyminen.



Kuva 9. Erilaisia kondensoitumistapoja kaasusta. /6/

Heterogeeninen ydintyminen alkaa pienemmällä ylikyllästeisyydellä, ja sen katsotaankin olevan hallitseva ydintymisen muoto käytettäessä reaktanssina kiinteää ainetta, jolloin osa partikkeleista jää usein höyrystymättä.

Heterogeenisen ydintymisen perustana on kynnysenergian A pieneneminen. Kun merkitään kaasun (g) ja siinä olevan kiinteän partikkelin tms. (s) välistä pintajännitysvakiota γ_{gs} :llä, ja ydintyvän kondenssifaasin (c) ja partikkelin välistä pintajännitysvakiota γ_{cs} :llä, saadaan heterogeenisen ydintymisen ehdoksi $\gamma_{cs} < \gamma_{gs}$, sillä ytimen muodostuessa partikkelin pinnalle on pintajännitysten ja kostutuskulman välillä voimassa yhtälö [ks. kuva (8)]:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{cs} + \gamma_{gc} \cos \alpha . \quad (35)$$

Yhteenvedona erilaisista kondensoitumistavoista voidaan esittää kuva (9).

4.4 Partikkelinkasvu

Jos kaasu on saavuttanut korkean ylikyllästeisyysasteen ennen ydintymisen alkua, on seurauksena suuri määrä ytimiä [vrt. (34)]. Tällöin myös ydintyneen aineen konsentraatio kaasufaasissa pienenee nopeasti, jolloin partikkelinkasvu hidastuu ja seurauksena on pieni partikkelikoko, ja päinvastoin. Kaasureaktioissa partikkelinkasvua kontrolloi erityisesti metallipitoisen reaktantin kulutus - muita reaktantteja on reaktiotasapainosta ja -kinetiikasta johtuen yleensä ylimäärin. Jos metallipitoisen reaktantin kulutus synteesissä on 100%, saadaan ainetaseesta seuraava yhteys partikkelikoolle /6/:

$$d = (6C_0 M / \pi N \delta)^{1/3} , \quad (36)$$

jossa d on tuotetun partikkelin läpimitta, C_0 metallipitoisen reaktantin konsentraatio, N ytimien lukumäärä tilavuusyksikköä kohden, M tuotteen moolimassa yhtä metallimoolia kohden ja δ on tuotteen tiheys.

Toinen partikkelinkasvuun vaikuttava ilmiö on jo muodostuneiden partikkeleiden törmäykset toisiinsa. Ilmiö alkaa olla merkittävä, kun partikkelien koko siirtyy Knudsenin luvun ($Kn = l/d$, missä l on partikkeleiden välinen etäisyys ja d niiden halkaisija) 1 ja 10 välille. Partikkelikoon kontrolli tapahtuu läpivirtausreaktoreissa törmäysteorian [$d \propto (C_0 t T^{0,5})^{0,4}$] mukaisesti viipymäaikaa ja konsentraatiota säätelemällä. Lämpötilan määrää viipymäaika ja lämmönsiirtoon liittyvät tekijät, sekä luonnollisesti reaktorin lämpötila. Viipymäajan minimin määräävät kuljetusilmiöt, sillä reaktioiden on ehdittä tapahtua, ja konsentraatiomaksimin endotermisillä reaktioilla lämmönsiirto /7/.

Törmäyksillä on erityisen tärkeä merkitys silloin, kun kondensifaasit ovat vielä nestemäisiä. Näin saadaan muodostettua eri materiaalien seospartikkeleita. Edelliseen vaikuttavat luonnollisesti myös aineiden pintajännitykset.

Endotermisissä reaktioissa on pidettävä yllä korkeata lämpötilaa, mistä on parantuneen kinetiikan takia seurauksena nopea partikkelinkasvu. Tällöin tuotteena saadaan karkeaa jauhetta. Pyrkimys synteeseissä onkin kohti matalissa lämpötiloissa tapahtuvia eksotermisiä kaasun - kaasun -reaktioita./2/

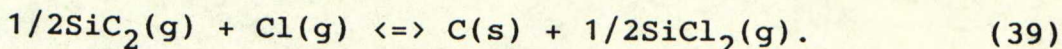
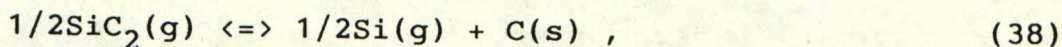
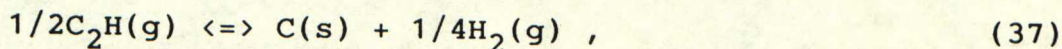
5 Erittäin korkeiden lämpötilojen synteesien erityispiirteitä

Erittäin korkeissa lämpötiloissa (esim. $T > 1800^{\circ}\text{C}$) tapahtuvat synteesit ovat yleensä aina kaasun - kaasun -reaktioita. Näille synteeseille ovat ominaisia suuret jäähtymisnopeudet, mikä aiheuttaa sen, että lopputuotteet eivät välttämättä ole sellaisia kuin reaktioiden tasapainot antaisivat ymmärtää. Lähteissä /3/ ja /10/ onkin esitetty selkeä toimintamalli synteesien tarkastelemiseksi:

- valitaan lähtöaineet sellaisiksi, että niillä on korkea höyrynpaine ,
- tuotteen ennustamiseksi piirretään (lasketaan) systeemin mooliosuus - lämpötila -piirros,
- tuote on saatava korkeassa lämpötilassa,
- ensimmäinen kiinteä faasi on lopputuote,
- ylikyllästeisyys ratkaisee ensimmäisen kiinteän faasin,
- jos sivutuotteen ylikyllästeisyys on pieni, se voidaan jättää kokonaan huomioimatta tarkastelussa,
- aineiden syöttö eri lämpötiloihin on yksi mahdollisuus lisätä saantia.

Otetaan tästä esimerkki /3/:

Kuvassa 2 oli esitetty $\text{SiCl}_4 - \text{CH}_4 - 5\text{Ar}$ -systeemin tasapainopiirros. Siitä käy ilmi, että lämpötilan laskiessa ensimmäinen muodostuva kondenssifaasi on kiinteä hiili. Se muodostuu seuraavien reaktioiden kautta 3500-3000 K:n lämpötilassa:



Taulukoissa 3 ja 4 on laskettuna ao. reaktioiden $\log K_p$ -arvoja.

Taulukko 3. Vapaan hiilen muodostumisreaktioiden $\log K_p$ -arvoja eri lämpötiloissa. /3/

Reaction	Temperature (K)	$\log K_p$ (log SS)
$C(g) = C(s)$	3200	-0.18
	3000	0.17
	2800	0.59
	2600	0.2
$\frac{1}{2}C_2(g) = C(s)$	3400	-1.77
	3200	-1.61
	3000	0.41
$\frac{1}{3}C_3(g) = C(s)$	3200	-1.58
	3000	1.39
	2800	2.55
$\frac{1}{2}C_2H(g) = C(s) + \frac{1}{4}H_2$	3000	0.86
	2500	1.17
	2000	2.8
$\frac{1}{2}C_2H_2(g) = C(s) + \frac{1}{2}H_2$	2000	-5.48
	1500	-8.28

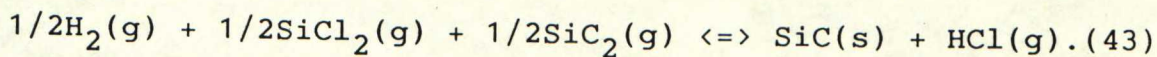
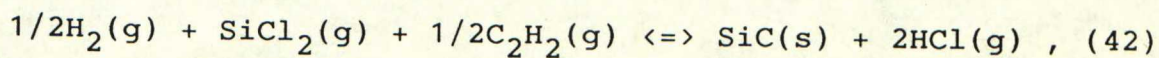
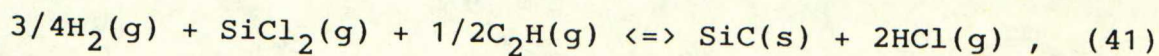
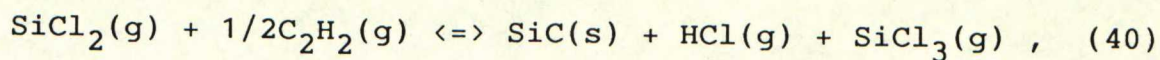
Taulukko 4. $SiCl_4-CH_4$ -systeemin eräiden reaktioiden $\log K_p$ -arvoja eri lämpötiloissa. /3/

Reaction	Temperature (K)	$\log K_p$
$\frac{1}{2}SiC_2 + Cl = C(s) + \frac{1}{2}SiCl_2$	3500	-0.404
	3000	1.45
	2500	3.25
	3500	-0.286
$\frac{1}{2}SiC_2 = \frac{1}{2}Si(g) + C(s)$	3000	0.18
	2500	0.7

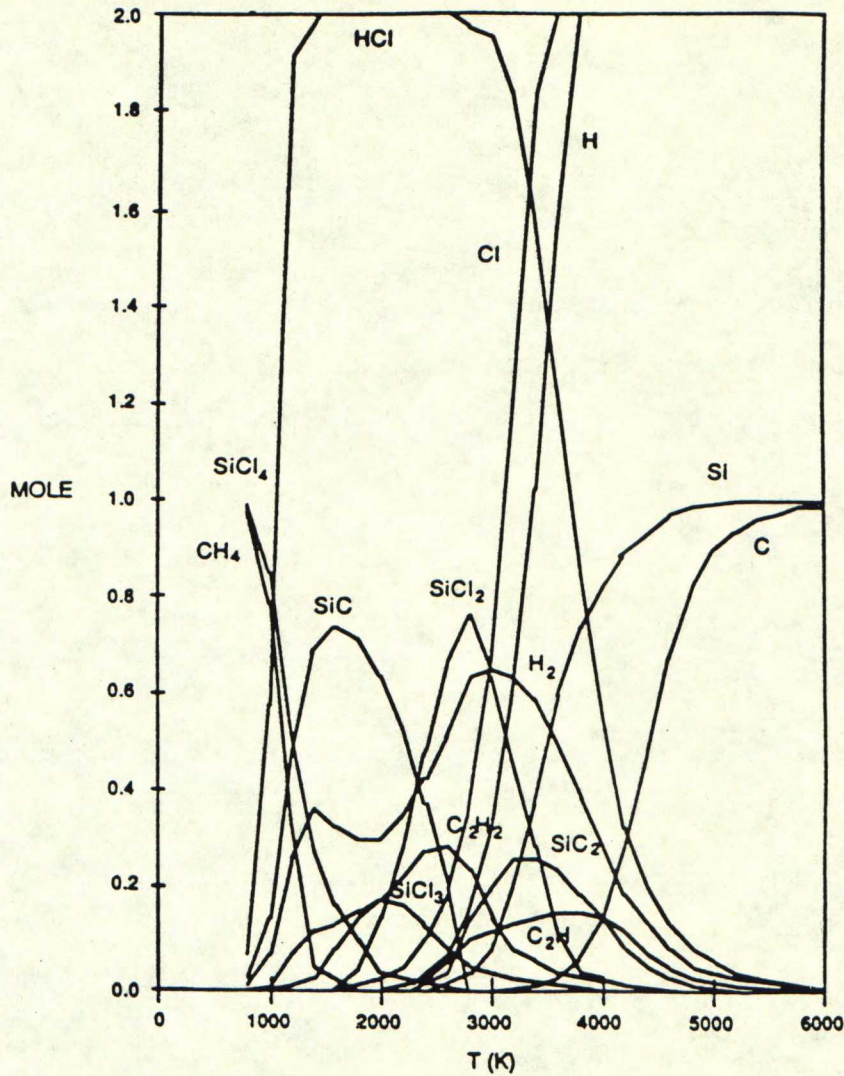
Hiilen muodostuminen reaktion (37) mukaisesti on epätodennäköistä 2000 kelvinin lämpötilaan asti, reaktioiden (38) ja (39) kohdalla rajalämpötilan ollessa n. 2500 K. 2500 kelvinin lämpötilassa on tasapainopiiirroksen mukaan SiC_2 :ta kuitenkin enää varsin vähän jäljellä, joten hiilen ydintymisaste tässä systeemissä lienee hyvin matala.

Kuvassa 10 on saman systeemin tasapainopiiirros, josta on jätetty pois vapaan hiilen muodostuminen.

Piikarbidi alkaa muodostua 2000-1000 kelvinin lämpötilassa seuraavien kaasureaktioiden kautta:



Taulukossa 5 on esitetty edellisten reaktioiden $\log K_p$ -arvot. Luvuista käy ilmi, että SiC :n pitäisi olla mahdollista muodostua ja ydintyä lämpötilavälillä 2000-1000 K. Koska reaktiot ovat kaasu-kaasu -reaktioita, jotka tapahtuvat suhteellisen korkeissa lämpötiloissa, eikä muita kiinteitä faaseja ole vielä syntynyt, pitäisi SiC :n synteesiasteen olla korkea - edellyttäen viipymäajat riittävän pitkiksi reaktioiden loppuun menemiseksi. Kokeissa onkin päästy jopa 90% saanteihin./3/



Kuva 10. $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 + 5\text{Ar}$ -systeemin koostumuksen lämpötilariippuvuus. Vapaan hiilen muodostuminen jätetty pois. /3/

Taulukko 5. Reaktioiden (40) - (43) $\log K_p$ -arvoja eri lämpötiloissa. /3/

Reaction	Temperature (K)	$\log K_p$
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{SiC}_2 + \frac{1}{2}\text{SiCl}_2 = \text{SiC(s)} + \text{HCl}$	2000	3.93
	1500	7.45
	1000	14.01
	2000	2.44
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{SiCl}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_2 = \text{SiC(s)} + 2\text{HCl}$	1500	4.21
	1000	7.70
	2000	2.20
$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{SiCl}_2 = \text{SiCl}_3 + \text{SiC(s)} + \text{HCl}$	1500	3.87
	1000	8.92
	2000	3.79
$\frac{3}{4}\text{H}_2 + \text{SiCl}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H} = \text{SiC(s)} + 2\text{HCl}$	1500	6.70
	1000	12.33

6 Eräitä synteessimenetelmiä

Seuraavassa esitellään pääpiirteiltään eräitä korkealämpötila-synteessimenetelmiä käyttäen apuna esimerkkejä reaalisisistä prosesseista.

6.1 Self-propagating high temperature synthesis, SHS

6.1.1 Yleistä

Menetelmä perustuu reaktioihin, joissa lopputuotteen syntyminen vapauttaa riittävästi lämpöä (eksoterminen reaktio), jotta tietyn syttymislämpötilan kehittämisen jälkeen ei ulkopuolista lämpöenergiaa enää tarvita, ts. reaktio tapahtuu adiabaattisesti. Kyseessä on yleensä jo aiemmin mainittu kiinteä - kiinteä -systeemi, joskin kokeita on tehty myös kaasuilla ja nesteillä.

Lähtöaineet (yleensä kaksi hienojakoista jauhetta) sekoitetaan ja joko kompaktoidaan tai suljetaan sellaisenaan reaktoriin. Reaktori pyritään eristämään riittävän hyvin ympäristöstään ettei lämmönhukka kasvaisi liian suureksi. Lisäksi reaktoriin synnytetään vakio paineinen inertti atmosfääri, esim argonilla. Tämä on tärkeää, sillä hapen läsnäolo aiheuttaisi myös lähtöaineiden hapettumista niiden yhtymisen sijasta.

Reaktiot ovat hyvin nopeita, ja lämpötila on yleensä riittävän korkea höyrystämään ja poistamaan epäpuhtaudet. Viimeksi mainitun seikan vuoksi SHS-menetelmällä syntetisoidut tuotteet ovat yleensä puhtaampia ja niillä on paremmat fysikaaliset ominaisuudet kuin konventionaalisilla menetelmillä valmistetuilla aineilla.

Itse reaktiot voivat edetä rintamana koko panoksen läpi tai koko panos voi reagoida kauttaaltaan samanaikaisesti.

6.1.2 Adiabaattinen lämpötila, T_{ad}

Lämpötilaa, jonka lopputuote saavuttaa termisesti eristetyssä systeemissä tapahtuvassa reaktiossa, kutsutaan adiabaattiseksi lämpötilaksi. Tarkastellaan kuvaa 11. Siinä on esitetty she-
maattisesti prosessin lähtöaineiden ja tuotteen entalpian (pysty-akseli) ja lämpötilan (vaaka-akseli) välistä riippuvuutta. Käyrä R vastaa lähtöaineiden, ja käyrä P tuotteiden entalpiaa.

T_O on alkulämpötila ja T_{ad} edellämainittu adiabaattinen lämpötila. Reaktio on eksotermien, eli lämpöä vapautuu käyrien välisen erotuksen verran, ΔH . Tässä tapauksessa voimme kirjoittaa:

$$\Delta H_{a-b} = \Delta H_{c-d} \quad (44)$$

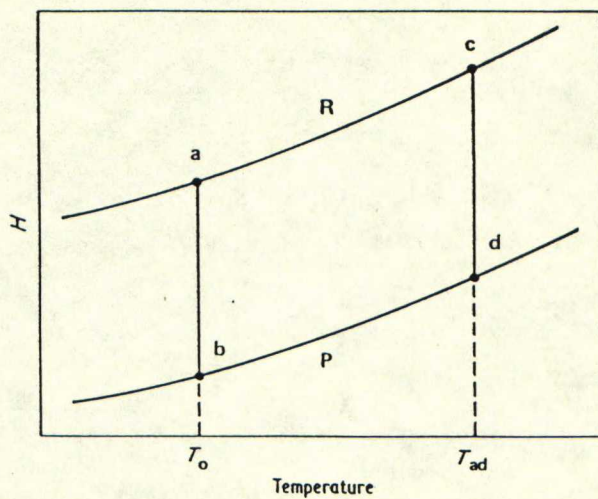
Jos tuotteen sulamispiste on korkeampi kuin T_{ad} , saadaan yhtälö (44) muotoon:

$$\Delta H_{T_O}^{\circ} = \int_{T_O}^{T_{ad}} C_p(P) dT \quad (45)$$

missä $\Delta H_{T_O}^{\circ}$ on reaktion entalpia T_O :ssa ja $C_p(P)$ on lopputuotteen lämpökapasiteetti. Yleisempi muoto, jossa on huomioitu myös faasitransformaatioiden vaikutus, ja adiabaattinen lämpötila on korkeampi kuin tuotteen sulamislämpötila, on:

$$\Delta H_{T_O}^{\circ} = \int_{T_O}^{T_1} C_p(P_1) dT + \int_{T_1}^{T_m} C_p(P_2) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(P_3) dT + \Delta H_e + \Delta H_{tr} \quad (46)$$

missä $C_p(P_1)$, $C_p(P_2)$ ja $C_p(P_3)$ ovat 1. ja 2. kiinteän faasin sekä nestefaasin lämpökapasiteetit, ΔH_m on tuotteen sulamislämpö sen sulamispisteessä T_m , ΔH_e on höyrystymislämpö ja ΔH_{tr} on faasimuutoksen $1 \Rightarrow 2$ transformaatiolämpö. Kahdella viimeksi mainitulla ei yleensä (poikkeuksena nitridejä) ole mainittavaa merkitystä, joten ne voidaan tässä yhteydessä jättää huomioimatta.



Kuva 11. Shemaattinen esitys prosessin lähtöaineiden ja tuotteen entalpioiden sekä lämpötilan välisestä riippuvuudesta. /11/

Adiabaattinen lämpötila lasketaan tavallisesti siten, että alkulämpötila, T_0 , on 298 K, jolloin reaktiossa syntyvä lämpömäärä on suoraan lopputuotteen standardimuodostumislämpö (jos lähtöaineet ovat alkuaaineita, kuten yleensä asianlaita on). Käytännössä SHS-prosessien T_0 harvoin on 298 K, sillä systeemiä on yleensä lämmitettävä tiettyyn syttymislämpötilaan, T_{ig} , saakka jotta reaktio lähtisi käyntiin. Tästä yksinkertaistamisesta seuraa pieni virhe, joka vältetään laskemalla lopputuotteen syntymisessä vapautuva lämpö T_{ig} :ssä ja sijoittamalla kaavan 46 oikealle puolelle T_0 :n paikalle T_{ig} .

Jos lähtöaineet ovat hyvin hienojakoisia ja metallijauhe "vaikeasti" hapettuvaa (riittävän jalo metalli, jonka oksidi on suhteellisen epästabiili) voi seoksen syttyminen tapahtua itseksensä jo huoneenlämpötilassa, koska metallijauheen pinnalla ei ole syttymistä hidastavaa oksidikerrosta. Esimerkkinä tällaisesta tilanteesta on Cu-S -seos, joka syttyy itseksensä, jos kuparijauhe on riittävän hienojakoista.

Lämpökapasiteeteista, faasinmuutoslämmöistä ja reaktiossa syntyvistä lämpömääristä riippuen reaktiotuote saattaa olla kiinteää, sulaa tai edellisten sekoitus. Saatavan tuotteen olomuoto määräytyy seuraavasti:

Jos $T_{ad} < T_m$,

$$\Delta H_{T_0}^{\circ} < \int_{T_0}^{T_m} C_p dT \quad (47)$$

ja tuote on kokonaan kiinteää.

Jos $T_{ad} = T_m$,

$$\Delta H_{T_0}^{\circ} = \int_{T_0}^{T_m} C_p dT + v \Delta H_m. \quad (48)$$

Tuote on osaksi kiinteää ja osaksi sulaa. Sulafaasin osuus on v ($0 < v < 1$).

Jos $T_{ad} > T_m$,

$$\Delta H_{T_0}^c > \int_{T_0}^{T_m} C_p dT + \Delta H_m \quad (49)$$

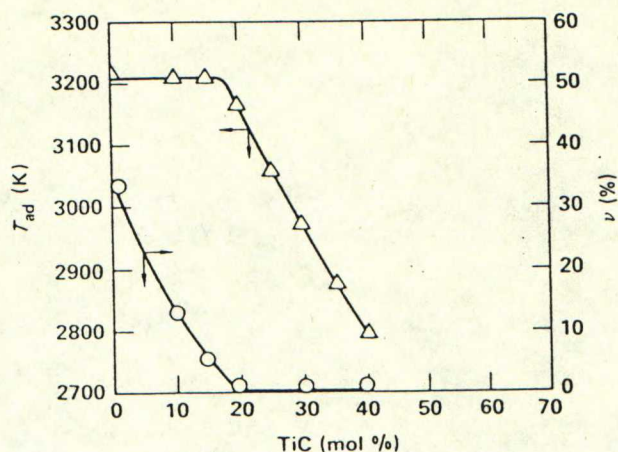
ja tuote on kokonaan sulafaasia.

6.1.3 Lämpötilan kontrollointi

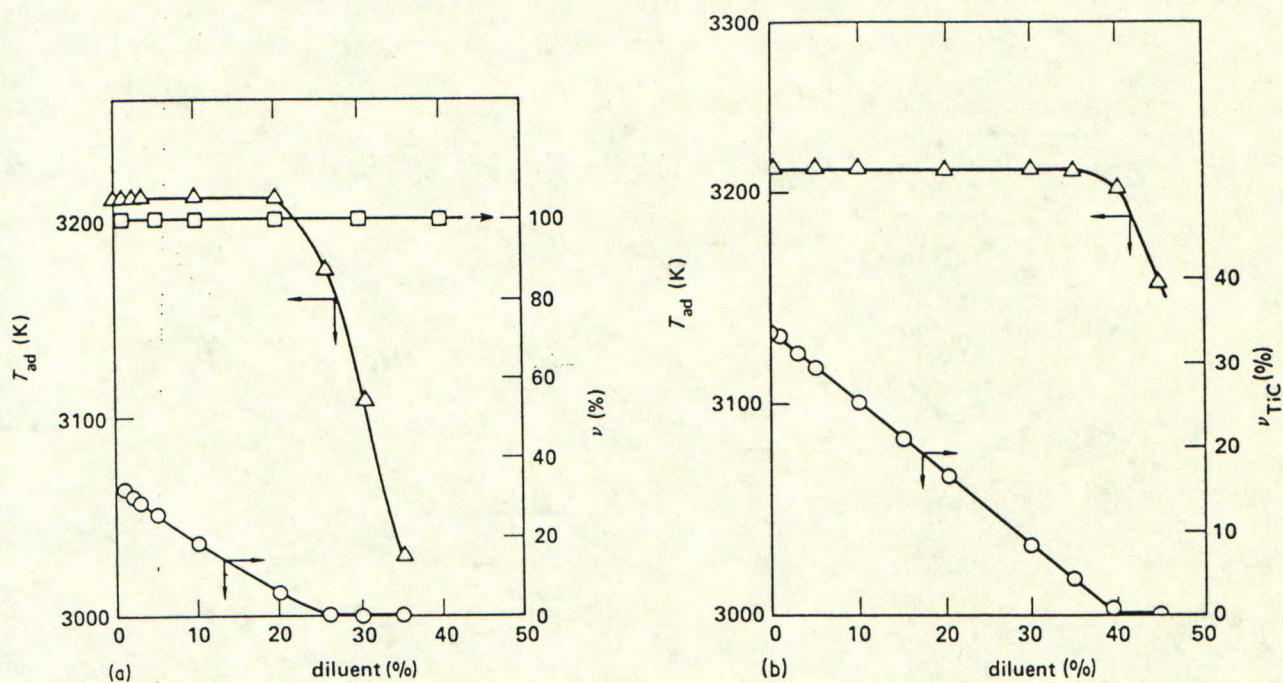
Toisinaan on tarpeen pystyä muuttamaan synteessireaktion lämpötiloja. Yleisesti ottaen korkea lämpötila antaa paremman lopputuotteen. Tähän on syynä parantunut kinetiikka, joka helpottaa koko panoksen täydellistä reagointia ts. lopputuotteen ei jää reagoimattomia lähtöaineita. Lisäksi epäpuhtaudet poistuvat paremmin korkeissa lämpötiloissa.

Adiabaattista lämpötilaa voidaan kohottaa lämmittämällä atmosfäärinä toimivaa inerttiä kaasua, jolloin lämpöhäviöt pienenevät ja ulkokerroksien reagoimattomia lähtöaineita saadaan esilämmitettyä (panos voidaan sytyttää yhdestä pisteestä). Samoin koko panosta voidaan lämmittää ennen varsinaista sytytystä, jolloin varsinkin heikosti eksotermisten synteessien onnistumisedellytykset parantuvat.

Adiabaattisen lämpötilan alentaminen voi tulla kyseeseen silloin, kun tuotteilla tai lähtöaineilla on taipumus höyrystyä. Samoin eräissä synteeseissä (esim. $Ta + C \Rightarrow TaC$) päästään parempaan reaktioasteeseen, kun sytytyslämpötilaa saadaan nostettua - jolloin adiabaattinen lämpötila laskee. T_{ad} :n alentaminen (ja siis T_{ig} :n nostaminen) tapahtuu yleensä sekoittamalla tuotetta lähtöaineisiin. Se toimii tällöin laimentimena osallistumatta itse reaktioon, mutta alentaen adiabaattista lämpötilaa lämpenemällä itse. Tästä on esimerkkinä titaanikarbidin syntetisoiminen Ti-jauheesta ja hiilestä. Kuvassa 12 on esitetty TiC-lisäyksen vaikutus adiabaattiseen lämpötilaan ja reaktiotuotteen sulafaasin osuuteen [vrt. (48)]. Vaaka-akselilla on TiC:n osuus lähtöaineista mooliprosentteina. Vasen akseli on adiabaattinen lämpötila (ylempi käyrä) ja oikeanpuoleinen akseli on nestefaasin osuus reaktiotuotteesta (alempi käyrä).



Kuva 12. TiC -lisäyksen vaikutus adiabaattiseen lämpötilaan (Δ) ja sulafaasin osuuteen (O). /11/



Kuvat 13 a) ja b).

Titaanin (a) ja hiilen (b) lisäyksen vaikutus sulafaasisen määrään (neliöt = Ti, ympyrät = TiC) sekä adiabaattiseen lämpötilaan (kolmiot). /11/

Kuvasta nähdään, että alle 20% lisäys TiC:tä ei vielä riitä pudottamaan adiabaattista lämpötilaa, mutta estää tuotteen sulafaasin muodostumisen, ts. lisätyn TiC:n lämpiäminen adiabaattiseen lämpötilaan kuluttaa sulafaasin syntymiseen tarvittavan lämpöenergian. Luonnollisesti sulafaasin poisjääminen muuttaa myös lopputuotteen rakennetta.

Toinen tapa alentaa adiabaattista lämpötilaa on käyttää jompaa kumpaa lähtöaineista laimentimena. Tällöin myös lopputuotteen koostumus muuttuu (tästä tuonnempana lisää). Kuvissa 13 a) ja b) on esitetty Ti- ja C-lisäysten vaikutus sulafaasien määriin ja adiabaattiseen lämpötilaan syntetisoitaessa TiC_x :ää (TiC_x :n muodostumisentalpia, sulamispiste ja lämpökapasitetti on oletettu vakioiksi). Kuvassa a) on vaaka-akselina ylimäärätitaanin osuus prosenteissa, referenssinä stökiometrinen TiC. Vasen pystyakseli on adiabaattinen lämpötila (käyrässä kolmioita), oikeanpuoleinen akseli ilmaisee sulafaasin osuuden: titaanin sulafaasin osuutta ilmaisee käyrä, jossa on neliöitä (vakio 100%) ja TiC:n sulafaasin osuutta ilmaisee käyrä, jossa on ympyröitä. Lopputulos on jälleen sama kuin lisättäessä TiC:tä lähtöaineisiin.

Kuvassa 13 b) on esitetty ylimäärähiilen lisäyksen vaikutus. Vaaka-akselina on jälleen lisäyksen määrä. Vasemmalla akselilla on adiabaattinen lämpötila (ylempi käyrä) ja oikeanpuoleisella akselilla TiC:n sulafaasin osuus (alempi käyrä). Hiilen sulamispiste on yli 3800 K, joten sen sulamiseen ei kulu energiaa. Tämä selittää eron ylimäärähiilen ja ylimäärätitaanin vaikutuksessa TiC:n sulafaasin osuuteen ja sitä kautta adiabaattiseen lämpötilaan. (Huomaa kuvien eri mittakaava !)

6.1.4 Reaktion etenemistavat

Kuten jo aiemmin mainittiin, voi reaktio tapahtua samanaikaisesti kautta koko panoksen, tai edetä rintamana. Ensimmäisestä on esimerkkinä Cu_2S :n syntetisointi metallisesta kuparista ja alkuainerikistä. Tällainen "termisen räjähdys" kaltainen mekanismi on kuitenkin erikoistapaus.

Reaktio voi edetä rintamana kahdella eri mekanismilla. Tasaisessa etenemisessä reagointiaste- ja lämpötilaprofiilit etenevät panoksen läpi samalla, tasaisella nopeudella. Toinen mahdollisuus on oskilloiva eteneminen, jossa reaktiovyöhykkeen etenemisnopeus vaihtelee jonkin keskimääräisen nopeuden molemmin puolin. Hitaan etenemisen aikana reaktiovyöhykkeen edessä olevat lähtöaineet lämpenevät (vrt. esilämmitys), jonka ansiosta seuraa nopeamman etenemisen vaihe, joka päättyy kun rintama saavuttaa viileämmän alueen jne. Reaktiorintaman etenemistapa riippuu k.o. reaktiosta, vallitsevista olosuhteista sekä panoksen rakenteesta ja koostumuksesta. Esimerkiksi TiC:tä syntetisoitaessa jo 10% lopputuotelaimennus riittää siirtämään etenemisen tasaisesta oskilloivaksi /11/.

6.1.5 Synteesin fysikaalisia piirteitä

Synteesin onnistumiseen vaikuttavat, paitsi itse reaktion termodynaamiset ominaisuudet, myös lähtöaineiden fysikaaliset piirteet. Jos lämmönsiirto kappaleessa on hyvä, jää usein osa lähtöaineista reagoimatta. Tällainen tilanne tulee selvästi esiin esim. panoskokoa pienennettäessä, jolloin lämpöä siirtyy suhteellisesti enemmän panoksen ulkopuolelle ja reaktiot eivät mene loppuun sakka. Samankaltainen vaikutus on lähtöaineiden partikkelikoon suurentamisella. Tasaisesti etenevä reaktiorintama saattaa tällöin myös kasvaa syvyyttä suurimpien partikkeleiden reagoidessa vasta varsinaisen rintaman jo mentyä ohitse. Ilmiö tulee esiin varsinkin silloin kun molemmat lähtöaineet pysyvät kiinteinä, jolloin kapillaari-ilmiöitä ei tapahdu. Suuret partikkelit aiheuttavat myös aineiden epätaisaista jakautumista ja sekoittumista, mikä näkyy myös lopputuotteessa./12/

Ulkoinen paine ei suoranaaisesti vaikuta itse synteesireaktioihin, jos lähtöaineet ovat kiinteitä. Paineen vaikutus liittyykin läheisesti panoksen huokoisuuteen. Jos ulkoinen paine on pieni, rikkovat nopeasti poistuvat epäpuhtauskaasut helposti liian tiiviin kappaleen ja reaktiorintaman eteneminen estyy. Tilanne paranee jos reaktiorintama etenee auto-oskilloivasti.

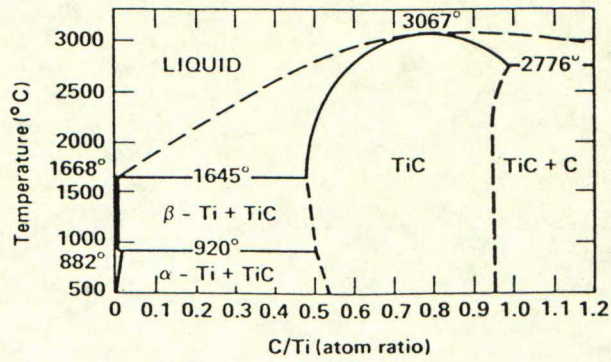
Hitaan vaiheen aikana helposti haihtuvat kaasut (esim. vetyyhdisteet) pääsevät paremmin poistumaan reaktiorintaman edestä. Auto-oskillointi tuo reaktioihin kuitenkin epästabiilisuutta, joka voi olla haitaksi lopputuotteen laadun kannalta. Yleensä on tilanne se, että panoksen huokoisuuden pienetessä reaktiorintaman etenemisnopeus ensin kasvaa ja alkaa sen jälkeen uudelleen pienetä.

Myös lähtöaineiden rakenne vaikuttaa synteesein. NL:ssa tehdyissä kokeissa tutkittiin hiilen partikkelikoon ja rakenteen vaikutusta TiC -synteesein /13/. Havaittiin, että hiilen pinta-alalla ei ollut vaikutusta, vaan oleellista oli hiilen rakenteen säännöllisyys. Mitä säännöllisempi rakenne hiilellä oli, ts. mitä ketjuuntuneempaa se oli, sitä huonommin se reagoi titaaniin kanssa. Syynä tähän on hiilen reaktiivisuuden pieneminen sidosten määrän kasvun myötä. Muita reaktioita ehkäiseviä tekijöitä ovat epäpuhtaudet, sekä lähtöaineiden pintoihin muodostuneet oksidikerrokset, jotka ehkäisevät diffuusiota.

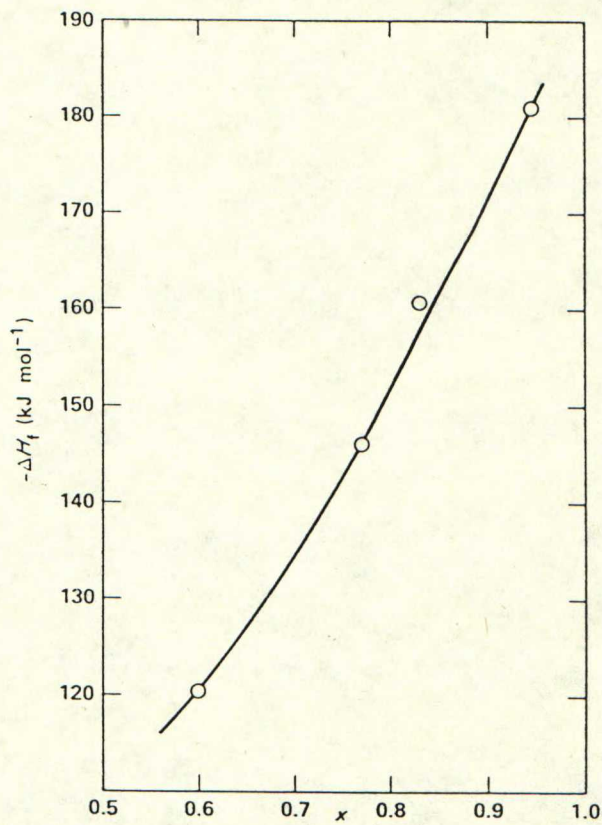
6.1.6 Panoskoostumuksen vaikutus lopputuotteeseen

Lopputuotteen kemiallinen koostumus ja rakenne riippuu luonnollisesti panoskoostumuksesta. Jos panokseen on lisätty lopputuotetta, ja muu osa panoksesta on stökiometrisessä suhteessa, vaikuttaa lisäys ainoastaan reaktion etenemiseen aiheuttaen mm. mahdollisesti sen, ettei koko panos reagoi. Aiemmin tuli jo mainittua lähtöaineen käyttäminen laimentimena TiC_x :ää syntetisoitaessa. Kuvassa 14 on esitetty Ti-C -faasidiagrammi. Siitä ilmenee, että Ti ja C voivat muodostaa yhdisteitä, joiden hiilipitoisuus vaihtelee välillä 30 - 50 at-%. Jos nämä rajat ylitetään, jää lopputuotteeseen vapaata titaania tai hiiltä.

Luonnollisesti panoskoostumus vaikuttaa myös reaktion kemiaan. Kuvassa 15 on esitetty TiC_x :n muodostumisen entalpia koostumuksen funktiona. Havaitaan, että entalpia-arvo muuttuu negatiivisemmaksi hiili/titaani -suhteen lähestyessä yhtä 1. reaktiossa vapautuu enemmän lämpöä.



Kuva 14. Ti-C -systeemin (x - T) -faasidiagrammi. /14/



Kuva 15. TiC_x:n muodostumisen entalpia koostumuksen funktiona. /11/

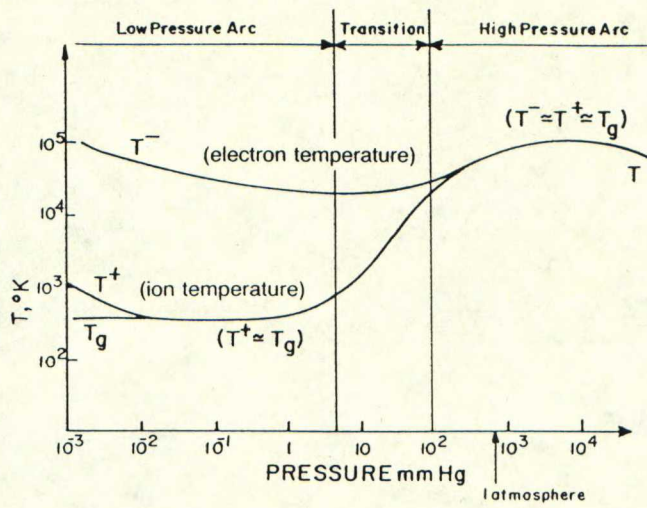
TiC:tä syntetisoitaessa on yhdisteen kemiallinen koostumus rajoitettu. Tilanne on toinen syntetisoitaessa esim. TaC_x :ää /12/. X:n arvon ollessa n. 0,6 on yhdisteessä kahta faasia, muiden yhdisteiden ollessa yksifaasisia. Synteesissä sekä hiili, että tantaali pysyvät kiinteinä, jolloin kinetiikalla on vahva vaikutus lopputuotteeseen. Synteesilämpötilat ovat n. 2650 K Ta_2C :lle ja n. 2750 K TaC:lle. Ta_2C syntyy 5-10 kertaa nopeammin kuin TaC, joten TaC syntyy sen kautta edellyttäen, että hiiltä on riittävästi. Tähän vaikuttaa epätasaisesta sekoittumisesta johtuva epähomogeenisuus. Hiilen määrä yhdisteessä ja synteesin reaktioaste riippuvat mm. partikkelikoosta ja alkuperäisestä panoskoostumuksesta, joilla voidaan koostumuksen ohella säädellä reaktion ja reaktiorintaman etenemisnopeutta. Periaatteessa eri parametrejä vaihtelemalla voidaan syntetisoida minkä tahansa koostumuksen omaavaa yksifaasisia TaC_x :ää.

6.2 Plasmasynteesi

6.2.1 Yleistä plasmasta

Plasma koostuu positiivisista ioneista ja vapaista elektroneista. Yleisemmin ottaen plasmaksi kutsutaan kaasua, jonka lämpötila (energiasisältö) on niin korkea, että merkittävä määrä sen osasista on ionisoitunut, jolloin kaasu on sähköä johtavaa.

Plasma luokitellaan kahteen pääryhmään: termiseen plasmaan ja kylmään plasmaan. Termisessä plasmassa ionien lämpötila on suurinpiirtein sama kuin elektronien. Kylmässä plasmassa elektroneilla on enemmän (värähtely-) energiaa kuin ioneilla. Kuvassa 16 on esitetty ionien ja elektronien lämpötila paineen funktiona.



Kuva 16. Plasmassa esiintyvien ionien ja elektronien energiat paineen funktiona sekä karkea jako termiseen (High Pressure Arc) ja kylmään (Low Pressure Arc) plasmaan.
/15/

Eron kahden plasmatyypin välillä aiheuttaa vallitseva paine. Normaali-ilmanpaineessa (tai korkeammassa) synnytetty plasma on termistä, harvennetussa atmosfäärissä kylmää tai ns. hohtopurkausta. Kuvassa 17 on esitetty eri plasmatyypin energiapitoisuuksia ja hiukkastiheyksiä. Vähäenergisin ja harvin plasma on tähtien välisessä avaruudessa oleva materia, tiheimmän ja energisimmän ollessa fuusioreaktoriplasma (vrt. tähtien ydin).

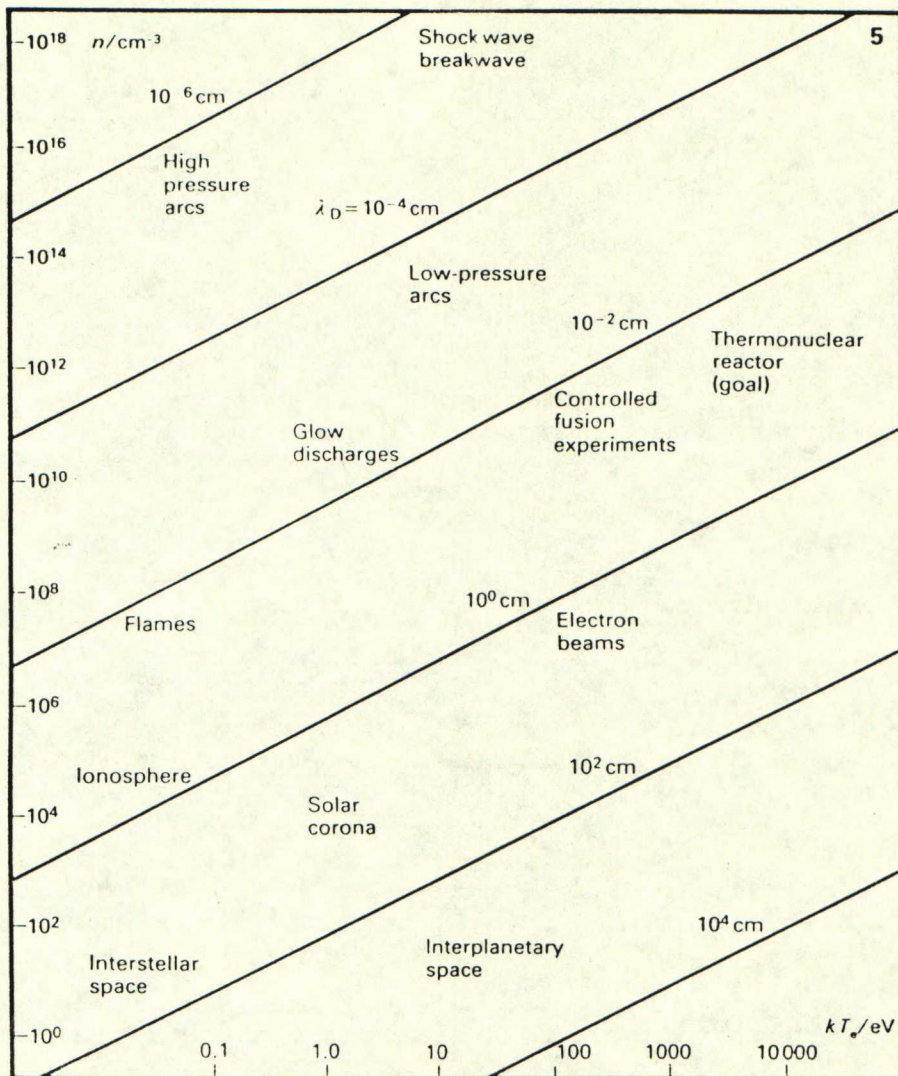
Teknisissä sovelluksissa kylmää plasmaa käytetään, paitsi säteilynlähteenä, mm. timanttipinnoitteiden kasvattamiseen ja orgaanisen kemian polymerointiprosesseihin. Termisen plasman sovelluskohteita ovat metallien prosessointi (hapetus/pelkistys, raffinointi), pinnoitteiden ruiskutus, jauheiden pyöröstyskäsittely ja materiaalien syntetisointi, sekä ongelmajätteiden tuhoaminen. Plasmatilassa oleva materia on kemiallisesti aktiivisempaa verrattuna konventionaalisissa prosessointiolosuhteissa oleviin materiaaleihin, johtuen mm. molekyylien dissosioitumisesta.

Periaatteessa mikä tahansa kaasuuntuva aine saadaan tarvittaessa plasmatilaan.

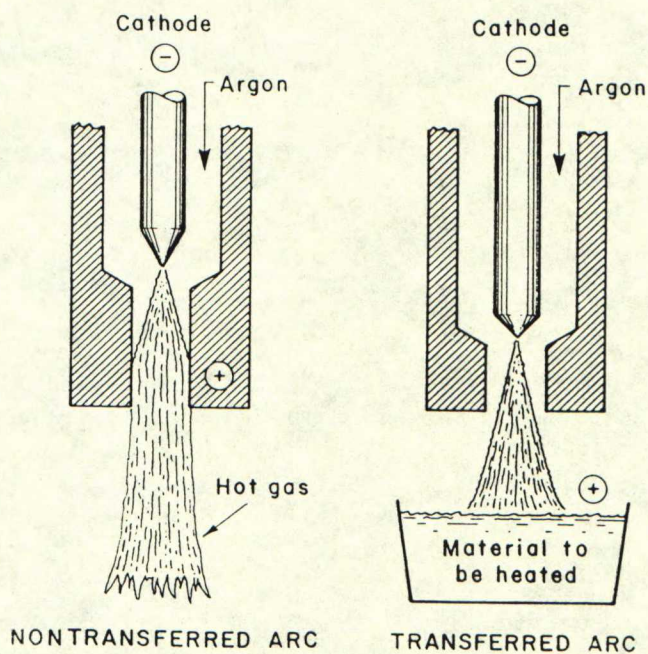
6.2.2 Termisen plasman synnyttämistapoja

Materiaalien syntetisoimisessa käytettävän termisen plasman aikaansaamiseksi on olemassa kaksi eri tapaa: vaihto- tai tasavirtaan perustuva valokaariplasma ja kaasun induktiokuumennukseen perustuva RF (radio frequency, radiotaajuus) -plasma.

Valokaariplasmaa on kahta eri tyyppiä, NTA (non-transferred arc) ja TA (transferred arc). NTA-plasmassa sekä anodi että katodi ovat plasmapolttimessa; suutin toimii anodina, tai laitteessa on erillinen anodi. TA-plasmassa anodi on erillisenä polttimen ulkopuolella. Se voi tällöin olla esim. prosessoitava materiaali. Kuva 18 havainnollistaa TA- ja NTA-plasmojen eroa.



Kuva 17. Eri plasmatyypin energiapitoisuuksia ja hiukkastiheyksiä. /16/



Kuva 18. TA- ja NTA -plasmat. /17/

RF-plasmassa ei ole elektrodeja, vaan kuumennus tapahtuu kelan sisällä olevan kaasun induktiokuumennuksen kautta. Tästä on materiaalien synteesissä se hyöty, että kun kuluvia elektrodeja ei ole, tuotteet ovat puhtaampia. Lisäksi voidaan käsitellä voimakkaasti syövyttäviä kaasuja, esim. metalliklorideja. RF-plasman haittana on sen herkkyys syötettävän aineen määrään varsinkin jauhemaista lähtöainetta käytettäessä. Plasman stabiilisuus kärsii suurista syöttömääristä muita plasmatyyppejä helpommin.

Edellämainittujen laitteistojen yhdistelmä on ns. hybridi- eli yhdistelmäplasma. Se koostuu valokaariplasmasta ja sen alapuolelle sijoitetusta RF-plasmasta. Hybridiplasman etuna on parempi mahdollisuus lämpötilan, ja sitä kautta materiaipartikkeleiden lämpöhistorian kontrolloimiseen. Haittana on kuitenkin se, että RF-plasman elektrodittomuuden etu menetetään.

Suurimmat plasmalaitteistot ovat TA-tyyppisiä. NTA- ja RF-plasmat ovat selvästi heikkotehoisempia, mikä luonnollisesti vaikuttaa lopputuotteen määrään/aikayksikkö. Kaikkia mainittuja plasmageneraattorityyppejä käytetään korkealämpötilasynteesiin, mutta ehkä suurimpana mielenkiinnon kohteena eri laboratorioissa on saada RF-plasma teollisuusmittakaavan käyttöön sen korkealaatuisen lopputuotteen vuoksi. Pilot-mittakaavaisia kokeita mm. TiN:n syntetisoimiseksi on jo tehty /18/.

Kuvissa 19 a), b) ja c) on esitetty tyypillisiä plasmalaitteistoja.

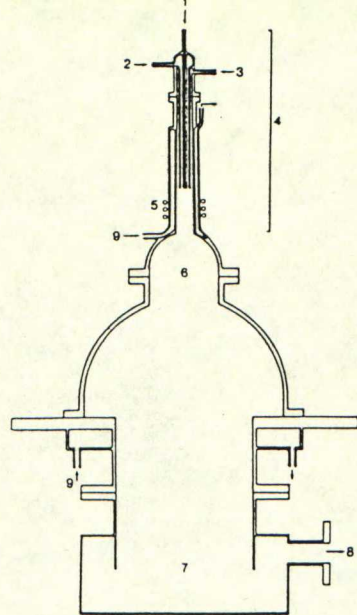
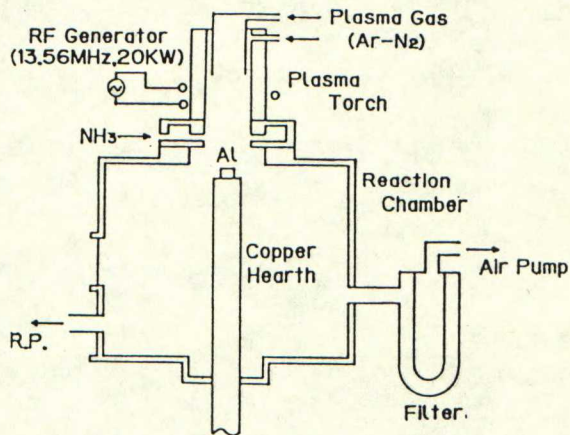


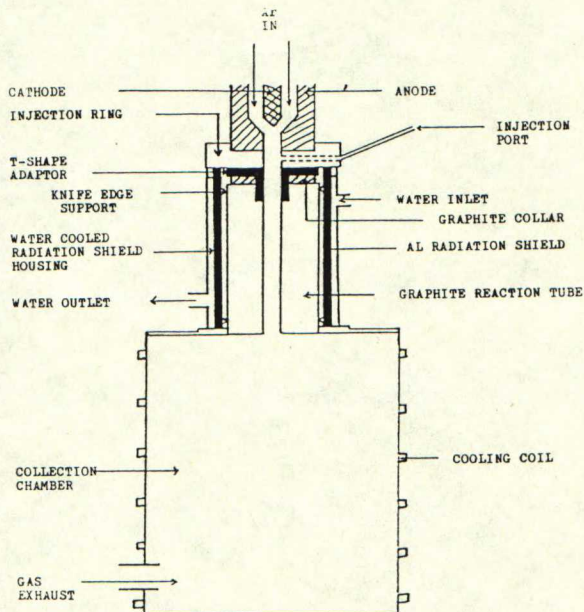
Fig.1 Schematic diagram of rf plasma CVD apparatus.

- 1: Raw gas
- 2: Plasma gas
- 3: Sheath gas
- 4: Plasma torch
- 5: rf coil
- 6: Reaction chamber
- 7: Collection chamber
- 8: Exhaust
- 9: Cooling water

Kuva 19 a). RF -plasmalaitteisto kaasukaasu -synteesiä varten.
/19/



Kuva 19 b). RF -plasmalaitteisto AlN -jauheen syntetisoimiseksi metallisesta alumiinista ja ammoniakista. /20/



Kuva 19 c). NTA -plasmalaitteisto. Synteesissä jauhemainen lähtöaine. /21/

6.2.3 Plasmasynteesi

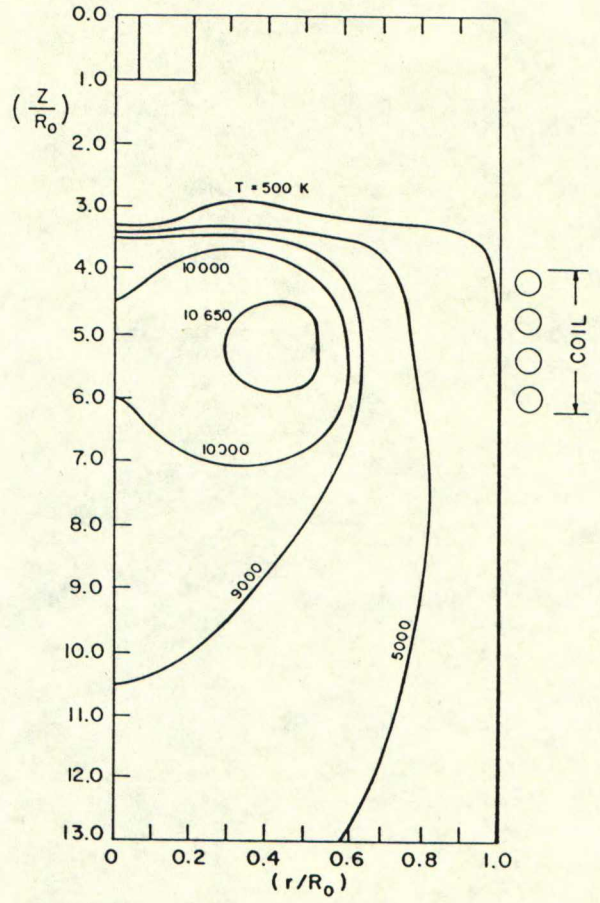
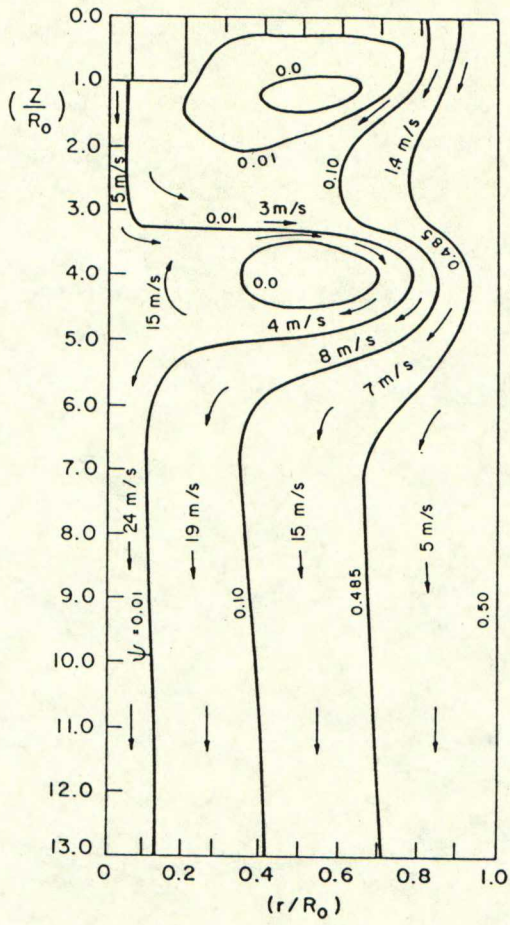
Kohdassa 5 on jo käsitelty muutamia myös plasmasynteesiin liittyviä piirteitä; olennaisimpia ovat hyvin korkeat lämpötilat ja suuret jäähtymisnopeudet. Kuvissa 20 a) ja b) on esitetty RF-plasman lämpötila- ja kaasunopeusjakaumat.

Tuotteiden jäähtytys tapahtuu yleensä reaktiokammion ulostuloaukon suulle kohdistetun kaasusuihkun avulla ja/tai vapaana jäähtymisenä jäähtytyskammiossa. Kokeissa on käytetty myös metallisia, vesijäähdytettyjä näytteenottimia, jotka on voitu asettaa eri korkeuksille (reaktio- ja) jäähtytyskammioihin. Samoin on kokeiltu nestesuihkun höyrystämistä, jolloin lopputuote jäähtyy, ja lopputuotteen injektioimista leijukerrosputjaan (esim. Al_2O_3). /23/

Plasmalaitteistojen rakenteen vuoksi niitä voidaan ajaa jatkuvatoimisesti, mikä mahdollistaa automaattisen tietojenkäsittelyn avulla luotettavan prosessin kontrollon. Lähtöaineina voivat olla sekä kaasut, nesteet /24/ että kiinteät materiaalit. Niinpä plasmalaitteistolla tehty materiaalisynteesi, jossa lähtöaineet syötetään suoraan plasmaan tai sen viileämpään ns. häntäliekkiin, voi käsittää kaikki tai jotkut seuraavista tapahtumista /25/:

- lähtöaineen sulaminen/höyrystyminen
- kaasufaasireaktio
- homogeeninen ydintyminen
- heterogeeninen reaktio
- partikkelin kasvu
- partikkelien agglomeroituminen
- partikkelien sintrautuminen

Plasmakaasu voi olla reagoimaton (esim. Ar) tai olla yksi synteesin lähtöaineista (esim. typpi AlN:n synteesissä metallisesta alumiinista, /26/ja/20/). Samaan lopputuotteeseen päästään useita eri reittejä. Tästä syystä kovin syvälle menevää yhteen-vetoa on hieman vaikea esittää.



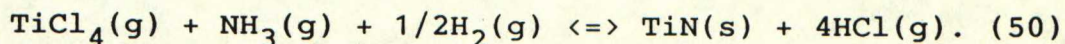
Kuvat 20 a) ja b). RF -plasman kaasun nopeus- ja lämpötilajakaumat (coil=kela). /22/

Epäorgaanisten materiaalien synteisiin plasma soveltuu hyvin. Sillä saavutetaan melko hallittu partikkelikokojakauma, ja lopputuote on alle mikronin kokoista. Lopputuote on yleensä parempilaatuista kuin konventionaalisilla menetelmillä valmistettu ja usein ei esim. plasmasynteessin avulla valmistettujen jauheiden sintrauksessa tarvita apuaineita, mikä parantaa kappaleiden laatua. Lisäksi plasmalla päästään hyvään lopputuotteen koostumuksen hallintaan ja puhtauteen - tuote voidaan kerätä sellaisesta lämpötilasta, että epäpuhtaudet jäävät kaasufaasiin. Tuotteen suuren jäähtymisnopeuden ansiosta voidaan valmistaa epästabiileja faaseja, amorfisia aineita, seoksia ja komposiittimateriaaleja. Tuote voidaan myös syntetisoida suoraan jonkin kohteen pinnalle. Liitteessä 1 /27/ on taulukoituna kirjallisuudesta löytyviä raportteja erilaisista plasmasynteeseistä, niiden lähtöaineista, lopputuotteista jne.

6.2.4 Esimerkkejä plasmasynteeseistä

6.2.4.1 Titaaninitridisynteesi

Chengdun yliopistossa, Kiinassa, tehdyssä koesarjassa tutkittiin RF-reaktorin rakenteen vaikutusta synteesiolosuhteisiin ja sitä kautta lopputuotteeseen /18/. Synteesi perustui reaktioon:



Kokeissa käytetty reaktori on esitetty kuvassa 21.

Ensin tutkittiin reaktorin (kuvassa merkitty 2:lla) halkaisijan vaikutusta käyttämällä kahta eri halkaisijaa (I.D.=inner diameter), 125 ja 60 mm. Tulokset ovat taulukossa 6. Siitä huomataan, että pienemmällä putkella syntetisoidun tuotteen N ja TiN-pitoisuudet ovat korkeammat. Syynä lienee pienemmässä putkessa vallinnut suurempi konsentraatio, mikä aiheutti lämpötilan nousua. Tällöin reaktio (50) ehti edetä paremmin loppuun.

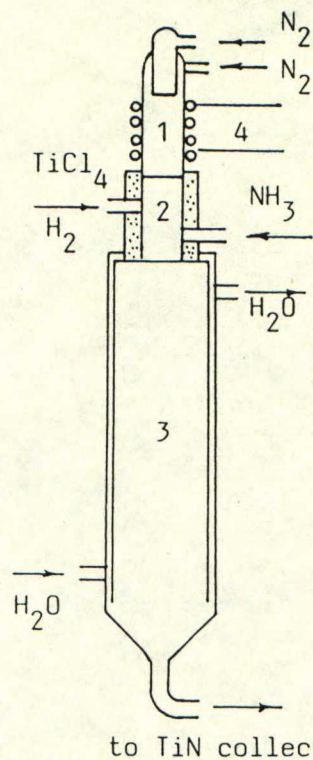


Fig.1 The apparatus for producing TiN powder by r. f. plasma
 1. quartz tube, 2. reactor
 3. quencher, 4. r.f.source.

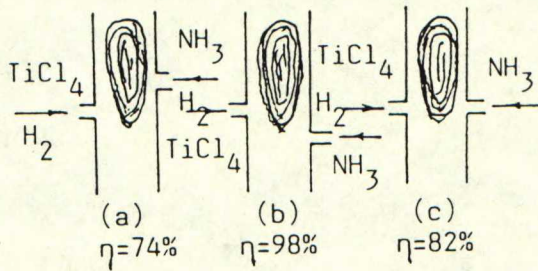
Kuva 21. TiN -synteesissä käytetty laitteisto. /18/

Taulukko 6. Reaktorin halkaisijan vaikutus TiN:n muodostumiseen. /18/

No.	experimental conditions				N and TiN in the product	
	I.D. (mm)	H ₂ /NH ₃	Q _{NH₃} (m ³ /hr)	TiCl ₄ (°C)	N %(w.t)	TiN %(w.t)
7-4-39	125	3.58	0.55	90	16.75	74.05
6-15-24	125	3.58	0.55	90	18.31	81.01
6-20-32	60	3.58	0.55	90	19.50	86.18
6-20-33	60	3.58	0.55	90	19.52	86.30

Taulukko 7. Reaktorin pituuden (L) ja halkaisijan (D) välisen suhteen vaikutus TiN:n muodostumiseen. /18/

No.	experimental conditions				N and TiN in product	
	L/D	H ₂ /NH ₃	Q _{NH₃} (m ³ /hr)	TiCl ₄ (°C)	N %(w.t)	TiN %(w.t)
3-5-114	2.08	3.10	0.916	90	18.86	83.40
3-5-113	2.08	3.30	0.916	90	18.62	82.33
3-20-109	3.33	3.10	0.916	90	15.19	67.14
3-26-111	3.33	3.30	0.916	90	15.21	67.26
3-19-108	4.33	3.10	0.916	90	14.40	63.65
3-26-110	4.33	3.30	0.916	90	14.02	62.01



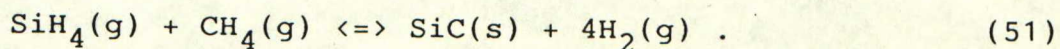
Kuva 22. Vaihtoehtoiset paikat NH₃:n syöttämiseksi. /18/

Seuraavaksi tutkittiin reaktorin pituuden (L) ja halkaisijan (D) välisen suhteen vaikutusta (halkaisija 60 mm.). Tulokset taulukossa 7. Taulukosta nähdään, että reaktorin suhteellisen pituuden kasvattaminen pienentää tuotteen N ja TiN-pitoisuuksia. Syyksi tähän on esitetty pienentynyt jäähtymisnopeus, jolloin reaktio (50) alkaa jo kulkea oikealta vasemmalle, ts. TiN alkaa hajota.

Seuraavaksi tutkittiin NH_3 :n syöttöpaikan vaikutusta. Eri vaihtoehdot on esitetty kuvassa 22 (η = Ti-kloridin muutos- % TiN:ksi). Vaihtoehto b) oli paras. Syyksi esitettiin NH_3 :n termisen hajoamisen aiheuttamaa reaktiolämpötilan laskua, sillä vedyn pelkistävä vaikutus on suurempi korkeammissa lämpötiloissa. Sen sijaan TiCl_2 , TiCl ja Ti ovat helposti nitrautuvia matalimmissakin lämpötiloissa eli plasmaliekkin jälkeenkin.

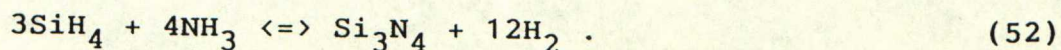
6.2.4.2 Piikarbidi- ja piinitridisynteesi

Los Alamosin Laboratoriossa tutkittiin SiC :n ja Si_3N_4 :n syntetisoimista RF-plasmalaitteistolla /28/. SiC :n synteesiin käytettiin silaania ja metaania:



Synteesissä kaasut syötettiin normaaliin tapaan säteittäisesti plasman häntäliekkiin. Vaihtelemalla kaasujen suhteellisia osuuksia saatiin lopputuotteen koostumus vaihtelevaan ylimäärähiilestä ylimääräpiihin. Sen sijaan nostamalla tehoa, ja samalla luonnollisesti plasmakaasuna toimineen argonin virtausta n. 30%, nousi tuotteen C/Si -suhde lähes kaksinkertaiseksi. Tästä voidaan päätellä plasmatehon vaikuttavan voimakkaasti hiilen aktiivisuuteen kaasufaasissa.

Piinitridin synteesi perustui reaktioon:



Aluksi oli yritetty käyttää nitraamiseen N_2 -kaasua injektoidulla sen ja silaanin seosta säteittäisesti ja sen jälkeen sekoittamalla tyypeä plasmakaasuun. Molemmissa tapauksissa tuloksena oli puhdasta piitä.

Reaktio onnistui kun ammoniakkia käytettiin yhtälön (52) mukaisesti nitraajana ja injektointi tapahtui aksiaalisesti häntäliekkiin. Tällöin tosin jouduttiin käyttämään suurta ammoniakkiylimäärää. Lopputuotteessa oli tästä huolimatta noin puolet puhdasta piitä.

Synteesin vaikeus liittyyne kaksiatomiseen tyypeen. Se on stabiili yli 2200 K lämpötiloissa, mikä on aivan liian korkea lämpötila piinitridin syntymiselle. Näinollen kilpaileva N_2 :n syntyreaktio kuluttaa nitridin syntymiseen tarvittavat aktiiviset N-atomit.

Tilannetta voidaan parantaa kahdella tavalla:

- Käytetään hyvin suurta ammoniakkiylimäärää, jolloin haittana on ammoniakin hukkaantuminen N_2 -kaasun myötä, tai
- lasketaan lämpötilaa, jossa ammoniakki hajotetaan. Tällöin nitridinmuodostus voi tapahtua samanaikaisesti. Reaktiolämpötilan laskeminen onnistuu suorittamalla injektointi häntäliekin viilleämpään osaan tai seostamalla plasmakaasuun vetyä, mikä lisää entalpiaa (Ar yksi-, H_2 kaksiatominen).

6.3 Muita korkealämpötilasynteesimenetelmiä

Tässä kappaleessa käsitellään muutamia hajaesimerkkejä muista menetelmistä. Niitä on vaikea asettaa tiettyihin selviin ryhmiin. Vaikka elektronisuihkukuumennus ja laserindusointi voitaisiin perustellusti asettaa myös plasmasynteesi -nimikkeeseen, ne poikkeavat kuitenkin selvästi "perinteisistä" plasmamenetelmistä.

6.3.1 Laserindusoitu synteesi

Massachusettsin teknillisessä korkeakoulussa käytetään laserindusoitua synteesiä tuotettaessa jauheita tutkimustarkoituksiin /29/. LVS (Laser Vapor Synthesis) -menetelmässä reaktioon tuotava lämpöenergia saadaan laserista. Voimakkaat CO_2 -laserit kohdistetaan reaktanssikaasujen seokseen, jotka tällöin reagoivat muodostaen hienojakoista jauhetta. Menetelmällä voidaan valmistaa esim. Si-, SiC- ja SiN -jauheita. Lähtökaasut ovat samat kuin tavallisessa plasmasynteessissä (esim. silaani ja ammoniakki). Menetelmän etuna on nopea kuumennus, lyhyt korkean lämpötilan vaihe ja nopea jäähtyminen. Tällä saadaan aikaan kaasufaasin nopea ylikyllästymisen, josta seuraa suuri määrä ytimiä eli terävä partikkelikojakauma ja pieni partikkelikoko (alle 0,1 mikronia). Lisäksi lämpötilan nopea lasku ehkäisee Brownin liikkeestä aiheutuvaa agglomeroitumista.

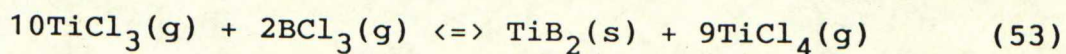
Samassa instituutissa on kehitetty uusi menetelmä, "Laser-Induced Chemical Vapor Deposition", jolla voidaan kasvattaa ohutfilmejä kaasufaasista. Reaktanssikaasut kuumennetaan laserista saatavalla infrapunasäteilyllä. Tämän ansiosta pinnan ja kaasuseoksen lämpötiloja voidaan kontrolloida toisistaan riippumatta. Näin saavutetaan pinnoituksen onnistumisen kannalta toivottu tilanne, jossa kaasufaasi on kuuma ja kohdepinta viileä.

Yleisesti ottaen laserindusoidun synteessin etuna on korkean reaktiolämpötilan ja lyhyen reaktioajan ansiosta jauheiden koostumuksen, koon ja kokojakauman tarkka kontrolli. Näillä synteesisprosesseilla on valmistettu edellämainittujen lisäksi mm. Si_3N_4 -, B_4C -, Al_2O_3 - ja TiB_2 -jauheita. /30/

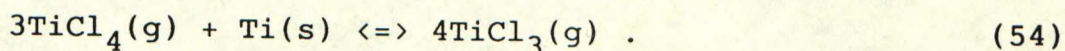
6.3.2 Titaaniboridisynteesi

Jo kappaleessa 2.4 viitattiin TiB_2 :n syntetisoimiseen. Kyseessä oli tällöin heterogeeninen synteesi. Samaan lopputuotteeseen päästään myös käyttämällä lähtöaineina kaasuja.

Synteesi perustuu reaktioihin:



ja



Kaasumainen titaanitrikloridi on stabiili yli 1300 K lämpötiloissa, eli se ei hajaannu titaanidikloridiksi ja titaanitetrakloridiksi, eikä muodosta titaanidikloridia joutuessaan kosketuksiin metallisen titaanin kanssa.

Kokeessa TiCl_3 tuotettiin reaktion (54) mukaisesti. TiCl_4 johdettiin metallisen titaanin yli ($T = 1500\text{K}$). Syntynyt titaanitrikloridi johdettiin toiseen kammioon ($T = 1500\text{K}$), jossa se sekoitettiin esilämmitetyn BCl_3 :n kanssa. Suhde $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_3$ oli noin 1:3, eli booritrikloridia oli ylimäärin verrattuna yhtälöön (53). Reaktion lopputuote oli TiB_2 -jauhetta, ongelmana synteesissä oli tuotteen voimakas agglomeroituminen. /2/

6.3.3 Chemical Vapour Deposition, CVD

Kemiallinen kaasupinnoitus (CVD) ja reaktiivinen kaasupinnoitus (RVD) kuuluvat oikeastaan enemmänkin pinnoitusmenetelmiin kuin materiaalien synteeseihin. Itse pinnoitteen syntyminen tapahtuu kuitenkin samojen periaatteiden mukaisesti, kuin materiaalisynteesissäkin.

Nagoyan yliopistossa, Japanissa, on tutkittu hiiliteräksen ja grafiitin pinnoittamista ZrC_xN_y :llä /31/. Lähtöaineina olivat kaasut ZrCl_4 , CH_4 ja N_2 . Kokeissa havaittiin, että odotetusti metaanin virtausmäärän kasvattaminen suurensi pinnoitteen kaavassa olevaa x:ää, ja typen virtaaman suurentaminen y:tä.

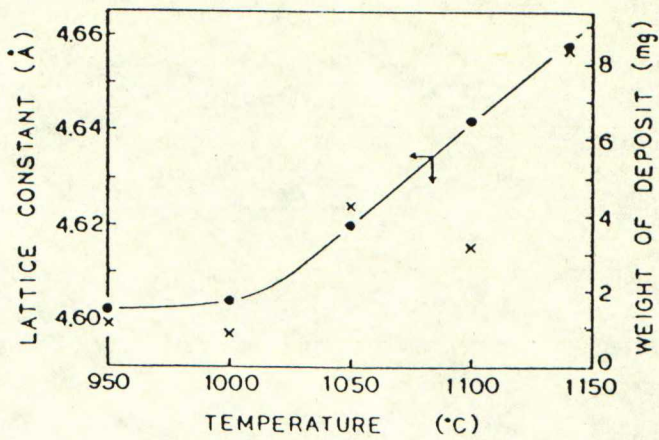
Edelleen tutkittiin lämpötilan vaikutusta. Kuvassa 23 on esitetty hilavakion (vasen akseli, mustat ympyrät) ja pinnoitteen painon (oikea akseli, rastit) muutosta reaktiolämpötilan funktiona. Havaitaan, että molemmat pysyvät vakiona n. 1000°C asti. Tämän jälkeen ne nousivat lineaarisesti. Stökiometrisen ZrN :n hilavakio on $4,657 \text{ \AA}$ ja stökiometrisen ZrC :n $4,685 \text{ \AA}$. Tämä mrkitsee sitä, että hiilen osuus yhdisteessä alkaa kasvaa 1000°C jälkeen.

6.3.4 Elektronisuihkukuumennus-synteesi

Elektronisuihkukuumennus antaa hyvät mahdollisuudet ns. reaktiivikaasusynteesin (Reactive Gas Synthesis) soveltamiseen. Daidon instituutissa, Japanissa, tehdyissä kokeissa käytettiin elektronisuihkua metallisen alumiini- ja titaanilangan nitraamiseen /32/. Typen lähteenä käytettiin sekä kaasumaista typpeä, että ammoniakia.

Lopputuotteina saatiin puhtaita AlN - ja TiN - jauheita. Jauheiden partikkelikokojakauma oli terävä, koon ollessa alle 10 nm . Reagoimatta jääneen metallilangan analysoinnin perusteella voitiin päätellä synteesimekanismin olevan seuraava:

1. NH_3 :ssa tai N_2 :ssa kuumennetun materiaalin pinnan typettyminen
2. Nitridin höyrystyminen
3. Nitridin ydintyminen kaasufaasista.



Kuva 23. ZrC_xN_y -pinnoitteen hilavakio (vasen akseli, mustat ympyrät) ja paino (oikea akseli, rastit) reaktiolämpötilan funktiona. /30/

7 Kokeellinen osa

7.1 Kokeiden tarkoitus

Kokeiden tarkoituksena oli perehtyä SHS- menetelmään fenomenologisella tasolla, sekä tuotteiden analyysissä röntgendifraktio- ja SEM- menetelmien soveltamiseen. SHS- menetelmä valittiin sen periaatteellisen yksinkertaisuuden ja sinänsä lupauvien mahdollisuuksien vuoksi. Lisäksi SHS on Suomessa toistaiseksi hyvin vähän tunnettu synteessimenetelmä.

Kokeet tehtiin Teknillisen Korkeakoulun Metallurgian laboratoriossa.

Tämänkaltaisissa menetelmissä itse synteessin fysikaaliset olosuhteet ovat usein ratkaisevia (vrt. kappale 6.1.5). Varsinkin SHS- menetelmässä panoskoolla on suuri merkitys, joka laboratoriomittakaavaisten kokeiden tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon.

7.2 Materiaalit

Kokeissa syntetisoitiin titaanikarbidia ja -boridia. Käytetyt lähtöaineet sekoitettiin atomisuhteissa $C/Ti = 1$ ja $B/Ti = 2$, mikä karbidin kohdalla vastaa suurinpiirtein maksimihiilipitoisuutta (TiC_x :n kaavassa olevan x :n maksimiarvosta ei ole vielä yksimielisyyttä, kirjallisuudessa käytetään pääosin arvoja 1 tai 0,96). Itse jauheiden sekoittaminen tapahtui Turbula-merkkisellä automaattisekoittimella n. 1,5 tunnin ajan muovipullossa.

Tunnetusti hiilen rakenteella on suora yhteys sen reaktiivisuuten (6.1.5) ja sitä kautta synteessin onnistumiseen. Aluksi synteesiä kokeiltiin useilla saatavissa olevilla hiilityypeillä, joista valittiin reaktiivisin varsinaiseen synteetikäyttöön. Käytetyn hiilen, kuten myös muiden lähtöaineiden tuotetiedot löytyvät liitteestä 2.

Näytteitä saatiin puristetuksi ainoastaan B-Ti- ja C(grafiitti)-Ti- jauheseoksista - muiden seosten kohdalla ei voiteluaineiden käyttäminenkaan olennaisesti parantanut asiaa. Kun puristamattomien jauheseosten sytyttäminen onnistui puristettuja paremmin, ja kun lisäksi haluttiin välttää voiteluaineiden käytön mukanaan tuomia ongelmia (kaasunmuodostus ja kontaminointi), ei sopivien voiteluaineiden ja voiteluainemäärien etsimistä pidetty aiheellisena.

7.3 Menetelmä ja laitteisto

7.3.1 Koelaitteisto

Laitteiston kaavio ja valokuva on esitetty liitteessä 3.

Reaktorina käytettiin 0,5 l:n tasohiontalasiastiaa, jonka kannessa oli viisi läpivientiä. Astiaosa oli turvallisuussyistä ympäröity rei'itetyllä metallisuojuksella. Astian pohjalla oli keraamivillaa ja tämän päällä grafiittialusta.

Kahteen kannen läpivienneistä oli sijoitettu kuparisauvat, joiden kautta sähköenergia johdettiin astiaan. Itse sytytyksessä kokeiltiin kahta eri tapaa. Toinen kokeilluista tavoista oli säätömuuntajan, katkojan ja puolan avulla aikaansaatu korkeajännitekipinä. Kipinän teho ei kuitenkaan riittänyt reaktion käynnistämiseen, joten kokeissa käytettiin kuparitankojen väliin asennettua 1 mm paksuista, n. 3 cm pituista volframvastusta johon syötettiin virtaa säätömuuntajasta.

Koelaitteisto oli varustettu tyhjöpumpulla, alipainemittarilla, kaasuvirtauslaitteistolla ja takaiskuventtiilillä. Sillä voitiin näin ollen työskennellä sekä vakuuissa että suoja-kaasussa.

Lyhyt reaktioaika ja näytteen nopea sammuminen teki mahdottomaksi lämpötilamittauksen käytettävissä olevaa manuaalista säteilypyrometriä käyttäen.

7.3.2 Kokeiden kulku

Kokeet aloitettiin kuivaamalla jauheseosta lämpökaapissa (n. 100°C) vähintään kymmenen tunnin ajan. Tämän jälkeen jauheseosta kaadettiin aloksilaivaan 3-5 grammaa, ja laiva sijoitettiin astian pohjalle grafiittialustalle. Panos asetettiin siten, että kantta suljettaessa siinä kiinteästi sijainneiden kuparitankojen välissä oleva volframvastus kevyesti kosketti panoksen pintaa. Tämän jälkeen käynnistettiin tyhjöpumppu, jonka annettiin olla käynnissä 2-3 tuntia.

Molempia tuotteita syntetisoitiin sekä argonatmosfäärissä että tyhjössä. Jos käytettiin argonatmosfääriä, suljettiin tyhjöpumppu ja annettiin argonin virrata astian läpi kuplapul-
lon kautta ulos. Virtausmäärä oli n. 30 l/h ja huuhtelun annettiin olla päällä 1-1,5 tuntia ennen koetta, sekä kokeen aikana. Tyhjökokeissa alipainetta ylläpidettiin tyhjöpumpulla.

Panoksen sytytys tapahtui yksinkertaisesti lisäämällä säätömuuntajan antamaa jännitettä. Panos syttyi muutaman sekunnin kuluttua jännitteen kytkemisestä langan lämpötilan ollessa alle 2000°C . Panoksen reagoiminen aiheutti erittäin voimakkaan valonvälähdyksen. Reaktio kesti noin sekunnin. Toisinaan astiassa oli havaittavissa jäännöskosteudesta, absorboituneiden kaasujen ja muiden epäpuhtauksien poistumisesta johtuvaa savunmuodostusta. Ilmeisesti samoista syistä osa jauheesta saattoi pöllähtää laivasta pois ehtimättä reagoida. Sytytys oli hieman vaikeampaa tyhjössä kuin argonissa, sillä lämpöä johtava väliaine puuttui.

Reaktion tapahduttua panosta jäähdytettiin argonvirtauksella. Erityisesti TiB_2 :ta syntetisoitaessa grafiittialusta kuumeni massiivisuudestaan huolimatta (suurempi reaktiolämpö). Alok-silaiva ei yleensä kestänyt reaktion (varsinkin TiB_2) aiheuttamaa lämpöshokkia halkeamatta, sen sulamisesta ei sitävastoin näkynyt merkkejä.

7.4 Tulokset

7.4.1 Materiaalien käyttäytyminen kokeissa

Titaanin ja boorin seos syttyi helpommin. Myös itse reaktio eteni aina loppuun saakka, kun taas titaanin ja hiilen seoksesta laivan pintaa vasten ollut kerros, tosin ohut, jäi aina reagoimatta. Ilmeisesti valittu hiili ei ollut paras mahdollinen. Kaikkien olemassa olevien hiililaatujen reaktiivisuuden tutkimiseen ja parhaan valitsemiseen ei tämän tutkimuksen puitteissa ollut mahdollisuutta keskittyä. Ti-C- seoksen epätäydellisen reagoimisen syihin on lisäksi luettava lämpöhäviöiden vaikutus, TiC_x :n syntyessä vapautuu vähemmän lämpöä, kuin titaaniboridin tapauksessa.

Röntgendifraktio- ja SEM- analyysyjä varten otettiin näytteet panoksien reagoineista osista.

Itse tuotteet olivat sienimäisiä, hauraita ja erittäin huokoisia, TiC_x hieman TiB_2 :ta kiinteämpää. Titaanikarbidin rakenteessa oli havaittavissa lievää liuskemaisuutta, mikä viittaa siihen, että TiC_x :n synteessissä reaktiorintama etenee oskiloivasti. Tällöin hitaamman etenemisen aikana kaasut poistuvat reaktiorintaman edestä aiheuttaen e.m. rakenteen. On myös muistettava, että kyseisissä reaktiolämpötiloissa hiili pysyy kiinteänä ja sitä on hieman ylimäärin. Paljaalla silmällä arvioituna argonissa syntetisoitujen ja tyhjässä syntetisoitujen tuotteiden välillä ei ollut eroa.

7.4.2 Termokemiaa

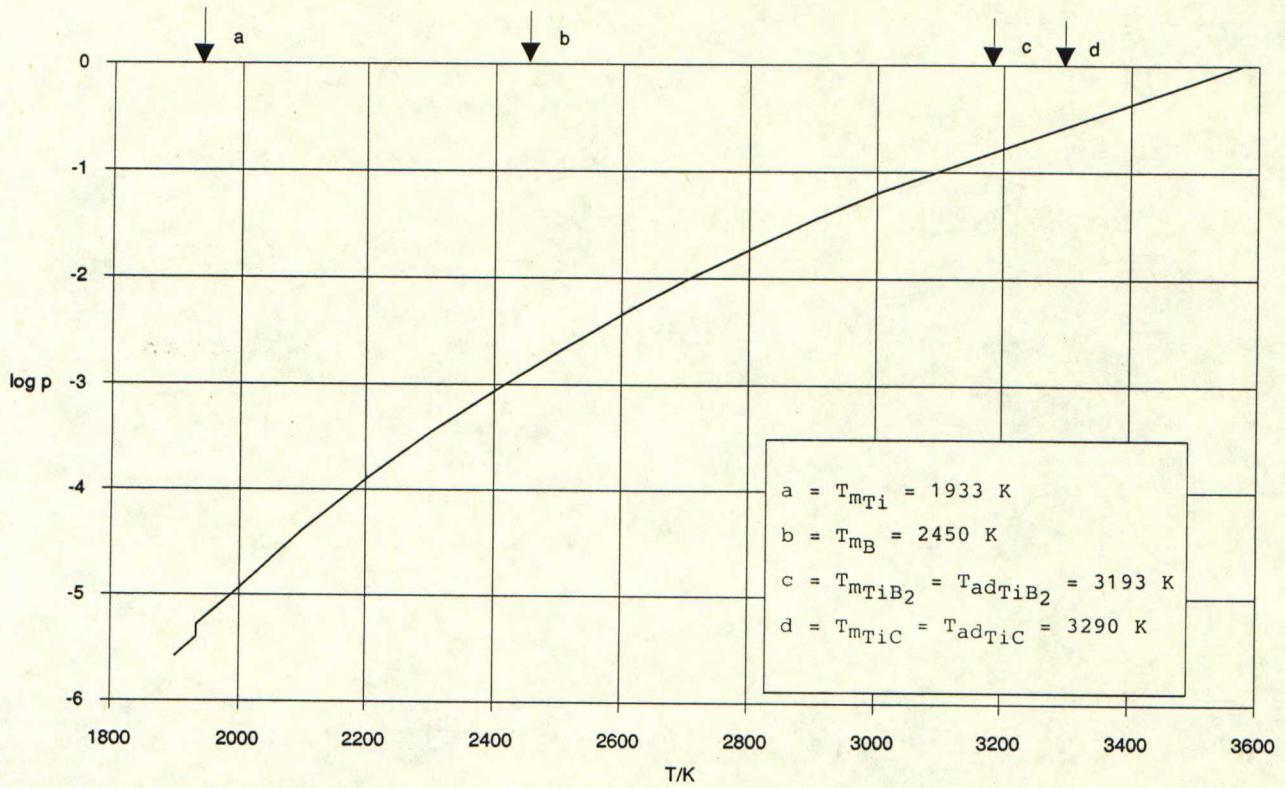
Molempien syntetisoitavien yhdisteiden Gibbsin muodostumisenergiat, so. reaktioiden ajavat voimat ovat suuret, titaaniboridin arvojen ollessa lukuarvoltaan karkeasti ottaen lähes kaksinkertaiset titaanikarbidiin verrattuna. Tilanne on sama reaktiossa vapautuvien lämpömäärien suhteen; TiC_x : 184 MJ/mol ja TiB_2 : 324 MJ/mol.

HSC- ohjelmiston avulla laskien titaaniboridin adiabaattinen lämpötila (n.3193 K) on kuitenkin noin sata astetta alempi kuin TiC:n (n.3290 K). Tämä johtuu TiB_2 :n suuremmasta moolisesta lämpökapasiteetista. Synteesin onnistumisen edellytyksiä titaaniboridin kohdalla parantaa se, että sen lämmönjohtavuus on pienempi kuin titaanikarbidin (TiB_2 : $5,2 \cdot 10^6 \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{TiC}_{0,96}$: $7,95 \cdot 10^6 \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ /33/).

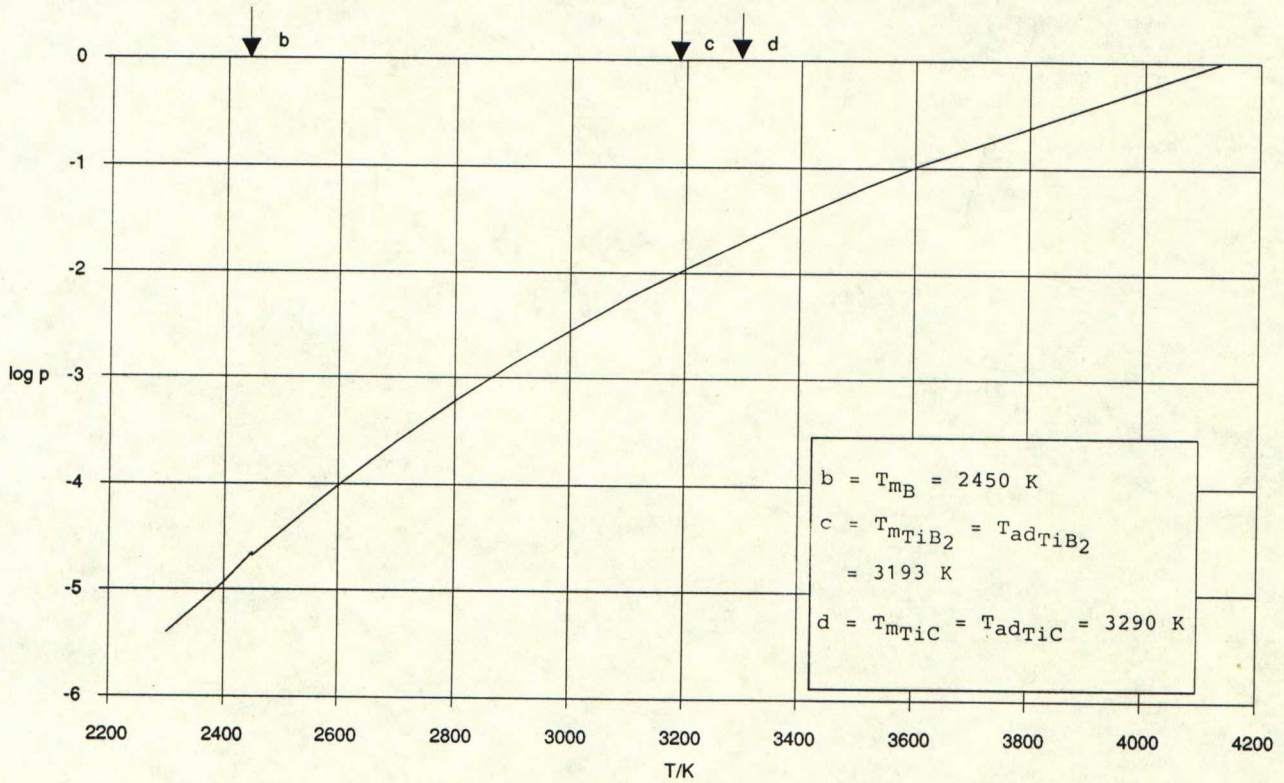
Synteesille lasketut adiabaattiset lämpötilat ovat samat kuin tuotteiden sulamislämpötilat. Tämä tarkoittaa sitä, että osa lopputuotteesta saadaan sulana (vrt. kappale 6.1.2). Sytytyslämpötilat, T_{ig} , sijainnevat melko lähellä titaanin sulamispistettä, 1933 K /34/. Tämän jälkeen lämpötila alkaa kohota kohti adiabaattista lämpötilaa, jolloin titaaniboridisynteesissä myös boori sulaa. Luonnollisesti aineensiirto tällöin paranee.

Kuvassa 24 a) on esitetty titaanin höyrynpaineen (atm) logaritmi lämpötilan funktiona /34/. Havaitaan, että adiabaattisten lämpötilojen tuntumassa puhtaana Ti:n höyrynpaine on jo huomattava. Tämä merkitsee sitä, että osa titaanista on kaasumaisessa muodossa, jolloin myös kaasufaasin kautta tapahtuva aineensiirto on mahdollisesti mukana reaktiomekanismeissa. Kuvassa 24 b) on esitetty vastaava piirros boorin osalta. Sen höyrynpaineet eivät ole läheskään yhtä suuria, mikä on luonnollista verrattaessa sen kiehumispistettä, 4133 K, titaanin kiehumispisteeseen, 3575 K, yhden atmosfäärin paineessa.

Edellisen kappaleen perusteella voidaankin päätellä itse synteesin sisältäneen kaikkien faasikombinaatioiden reaktioita (kaasu-kaasu, kaasu-kiinteä, kaasu-neste, kiinteä-neste jne.), faasisuhteiden vaihdellessa lämpötilan ja paikallisten olosuhteiden (seoksen homogeenisuus, raekoot jne.) mukaisesti.



kuva 24a): Titaanin höyrynpaineen (atm) logaritmi lämpötilan funktiona



kuva 24b): Boorin höyrynpaineen (atm) logaritmi lämpötilan funktiona

7.4.3 Röntgendifraktioanalyysi

Tässä kappaleessa käsitellään näytteistä röntgendifraktiomenetelmällä tehtyjä analyyskejä. Menetelmä on sopiva kyseessä olevien kokeiden tulosten tarkasteluun, mutta on muistettava, että se on aina luonteeltaan enemmän kvalitatiivinen, kuin kvantitatiivinen. Itse analyysimenetelmään ja sen erityispiirteisiin ei liene tässä esityksessä syytä puuttua sen enempää

Liitteessä 4 on esitetty referenssinä käytetyn, kaupallisesti valmistetun TiC:n difraktogrammi, piikkien intensiteetit ja valmisteen tuotetiedot. Voimakkaimpien piikkien d-arvot on kaikista tutkituista aineista kerätty myös taulukkoon 8. Havaitaan, että analyysissä saadut d-arvot ovat taulukoissa /35/ esitettyjä pienemmät (kolme vahvinta piikkiä):

Taulukko 8. d - arvoja.

näyte		intensitiivisimmät piikit/d-arvo							
TiC	- taul./35/	2,51	2,18	1,54					
TiC	- ref.	2,51	2,17	1,54					
TiC _x	- tyhjö	2,50	2,16	1,53	2,85	2,67	2,25		
TiC _x	- Ar	2,50	2,16	1,53	2,25	2,31	2,10	1,86	
TiB ₂	- taul./35/	2,03	2,62	3,22	1,61				
TiB ₂	- ref.	2,04	2,62	3,22	1,61				
TiB ₂	- tyhjö	2,04	2,62	3,23	1,62				
TiB ₂	- Ar	2,04	2,63	3,24	1,62				
Al ₂ O ₃	- taul./35/	2,85	2,72	2,24					
Ti	- taul./35/	2,24	2,56	2,34					
TiO	- taul./35/	2,09	1,48	2,41					

Sama ilmiö on havaittavissa molemmissa kokeissa valmistetuissa titaanikarbideissa. D-arvo 2,16 vastaa hilavakion a arvoa $4,328 \cdot 10^{-10}$ m. Tämän suuruinen hilavakio on titaanikarbidilla, jonka C/Ti -suhde on n. 0,96 /36/. Karbidin hiilipitoisuus on siis käytännöllisesti katsoen maksimissaan, ja koska hiiltä oli hieman ylimäärin, on koko titaanimäärä reagoanut.

Tyhjö-SHS- TiC_x :n difraktogrammin ja kaupallisen tuotteen difraktogrammin ero ei ole suuri. Intensiteettiarvojen kohdalla voidaan kuitenkin huomata, että näytteenottovaiheen aikana näytteen mukaan on mahdollisesti päässyt kulkeutumaan alustana toimineesta Al_2O_3 -laivasta alumiinioksidia. Liite 4.

Argon-SHS- TiC_x :n difraktogrammi on jälleen hyvin samanlainen kuin kaupallisella tuotteella. Löydettävissä on kuitenkin, tosin suurella epävarmuudella, seuraavia muita materiaaleja: Al_2O_3 , Ti ja TiO . Titaani ja titaanioksidi lienevät peräisin näytteen mukaan kulkeutuneesta reagoimattomasta pintakerroksesta. Liite 4.

Referenssinä käytetyn titaaniboridin difraktogrammi, piikkien paikat ja tuotetiedot on niinkään esitetty liitteessä 4. Voidaan havaita, että d-arvot ovat hieman taulukkoarvoja /35/ suuremmat (kuten syntetisoitujen materiaalienkin).

Tyhjö-SHS- TiB_2 :n difraktogrammi ei osoita oleellista eroa referenssinäytteeseen. Liite 4.

Argon-SHS- TiB_2 :n tulokset ovat muuten samanlaiset kuin tyhjö-näytteen, mutta d-arvot ovat kautta linjan suuremmat. Tämän aiheuttanee poikkeama stökiometriasta, joka muuttaa d-arvoa. Syynä poikkeamaan voi olla lähtöaineseoksen paikallinen epähomogeenisuus, tai osa lähtöaineista, lähinnä Ti, on höyrystynyt. Liite 4.

7.4.4 SEM-analyysi

Tuotteiden morfologiaa tutkittiin pyyhkäiselektronimikroskoopilla. Sienimäistä tuotetta murennettiin varovaisesti huhmareella ja näyte kullattiin.

Tuotteiden alkuaineanalyysi SEM:iin liitetyn mikroanalysaattorin avulla oli vaikeaa, koska sekä hiili että boori ovat hyvin keveitä aineita. Boori ei erotu, ja hiilen analysointi on epävarmaa, lisäksi jauhenäytteestä tehty analyysi on epäluotettava.

Näytteistä löytyi jälkiä hyvin pienistä pii- ja alumiinipitoisista partikkeleista. Nämä epäpuhtaudet lienevät peräisin itse lähtöaineista, sekä alustana käytetystä aloksilaivasta. Samoin oli havaittavissa paikkapaikoin pieniä volframpitoisuuksia, jotka johtuvat käytetyn vastuslangan kontaminoimisesta. Näinollen erittäin puhtaisiin tuotteisiin pyrittäessä olisi syytä kiinnittää huomiota lähtöaineiden puhtauksiin ja käyttää sytytykseen esimerkiksi tehokkaampaa kipinäsytytystä.

SEM-valokuvat ovat liitteessä 5. Kuvista nähdään, että kaikki tuotteet ovat rakenteeltaan hyvin epäsäännöllisiä. Koska kyse on sienimäisistä, tosin jauhetuista, materiaaleista, on partikkelikoon määrittäminen vaikeaa. Pääsääntöisesti syntetisoidujen materiaalien partikkelikoko vaihtelee laajoissa rajoissa, karkeasti arvioiden 100 - 1 μm . 150 kertaisella suurennoksella otetuista kuvista käy hyvin ilmi aineiden huokoisuus, joka johtuu kaasujen poistumisesta. Kuvan suurennoksen ollessa 2300 kertainen, on näytteissä havaittavissa tiettyä liuskemaisuutta ja säännöllistä kiteytymistä, mikä viittaa sulafaasin läsnäoloon reaktiossa. Partikkelit ovat kuitenkin pääosin epämääräisen muotoisia ja erityyppisiä, johon lienee vaikuttanut mm. reaktion jälkeen tapahtunut nopea lämpötilan lasku.

Tyhjössä syntetisoidun TiC_x :n 150 kertaisella suurennoksella otetun kuvan oikeassa yläkulmassa on muutama huokoinen partikkeli, jotka hyvin selvästi eroavat muista. Nämä ovat ilmeisesti reagoimatonta hiiltä.

7.4.5 Yhteenveto analyysituloksista

Röntgendifraktioanalyysin perusteella voidaan sanoa kaikissa kokeissa onnistutun syntetisoimaan haluttua lopputuotetta. Koska RD-analyysillä ei varmuudella voitu havaita lähtöaineita, on reaktio edennyt lähes täydellisesti loppuun saakka. Tuotteet ovat analyysimenetelmän puitteissa vertailukelpoisia kaupallisten valmisteiden kanssa.

Koska tuotteet ovat sienimäisiä, pitäisi niistä jauhamalla saada aikaan jauhemetallurgisiin tarkoituksiin soveltuvia materiaaleja. Tällöin lopullinen partikkelikoko riippuu luonnollisesti mm. itse jauhatusprosessista.

Röntgendifraktio- ja SEM- menetelmät soveltuvat hyvin SHS-prosessin tuotteiden analysoimiseen. Röntgendifraktiolla saadaan helposti ja nopeasti selville halutun lopputuotteen syntyminen ja samalla saadaan tietoa tuotteessa mahdollisesti olevista vieraista aineista. SEM:illä päästään käsiksi lähinnä tuotteen morfologiaan ja partikkelikokoon. Tarkkojen kvantitatiivisten epäpuhtauspitoisuuksien selvittämiseen tarvitaan kuitenkin kemiallinen analyysi.

- SHS-menetelmällä, joka on pääasiassa kiinteä-kiinteä -synteesi, voidaan syntetisoida kaikkia aineita, joiden syntyreaktiossa vapautuva lämpöenergia mahdollistaa reaktiorintaman etenemisen spontaanisti koko panoksen läpi. Jotta synteesi lähtisi käyntiin, on yleensä panoksen jotain osaa kuumennettava yli syttymislämpötilan T_{ig} .

Työn kokeellisessa osassa keskityttiin tutkimaan SHS -menetelmää fenomenologisella tasolla. Syntetisoidut materiaalit olivat titaanikarbidi ja titaaniboridi, lähtöaineina käytettiin C-Ti- ja B-Ti -jauheseoksia. Synteesi tapahtui alumiinioksidilaivassa, joka oli sijoitettu lasiastiaan. Kokeita tehtiin sekä tyhjiössä että argonatmosfäärissä. Sytytys tapahtui volfram-lankavastuksen avulla. Tuotteet olivat hauraita, sieniäisiä ja erittäin huokoisia. Tyhjiössä ja argonissa syntetisoidujen materiaalien välillä ei ollut havaittavissa eroja. SEM- kuvien perusteella tuotteiden partikkelikoko oli $100\ \mu\text{m}$ ja sitä pienempi. Röntgendifraktioanalyysi osoitti niiden olevan vertailukelpoisia referensseinä käytettyjen kaupallisten tuotteiden kanssa.

K. Seur.
Sivu

8 Yhteenveto

Työn teorettisessa osassa on tarkasteltu epäorgaanisten materiaalien korkealämpötilasynteesin fysikokemiallisia perusteita lähinnä kirjallisuuden pohjalta. Yhteenvetona voidaan esittää seuraavaa:

- Termodynaamisten laskelmien perusteella voidaan selvittää voiko jokin tietty synteesi olla toteutettavissa, käytännössä synteesin onnistuminen riippuu viime kädessä kineettisistä tekijöistä.
- Kaasu-kaasu -synteeseissä ratkaisevaksi tekijäksi prosessin onnistumisen kannalta nousee kondensoituvien aineiden osapaine kaasufaasissa. Jäähdytysnopeudet ovat yleensä niin suuria, että systeemi ei ole laskelmien osoittamassa tasapainotilassa, vaan ensimmäisen kondensoituvan faasin, ja samalla lopputuotteen ratkaisee ylikyllästeisyys. Kaasu-kaasu -synteeseillä päästään yleensä erittäin puhtaisiin lopputuotteisiin, koska ne useimmiten kondensoituvat niin korkeissa lämpötiloissa, että epäpuhtaudet jäävät kaasufaasiin.
- Korkealämpötilasynteesit ovat toisinaan hyvin herkkiä lähtöaineiden puhtauden ja fysikaalisten ominaisuuksien suhteen.
- Korkealämpötilasynteeseissä voidaan lopputuotteen partikkelikokoon ja -kokojakaumaan vaikuttaa melko hyvin. Varsinkin kaasufaasissa tapahtuvilla korkealämpötilasynteeseillä päästään helposti alle yhden mikronin partikkelikokoihin, ja konventionaalisille menetelmille ominainen jauhatusvaihe jää yleensä pois.
- Plasmasynteesi, joka on tyypillinen kaasu-kaasu -synteesi, tarjoaa useita mahdollisuuksia valmistaa erilaisia karbideja, nitridejä, borideja ja oksideja. Synteesi on herkkä reagenssien syöttöpaikan ja syöttömäärien suhteen, mitä voidaan käyttää hyväksi tuotteen ominaisuuksien säätelyssä.

KIRJALLISUUSVIITTEET

- /1/ MATSUMOTO, O., SHIOIRI, Y., and KANZAKI, Y., "Formation of Niobium Boride from Nb_2O_5 and Boron with Plasma Arc". Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2 (1982) 3, 1982, 249.
- /2/ BRYNESTAD, J., et al., " Synthesis of Submicron Titanium Diboride Powders". High Temperature Science, 19 (1985) 1, 41-50.
- /3/ CHANG, Y., and PFENDER, E., "Thermochemistry of Thermal Plasma Chemical Reactions. Part I. General Rules for the Prediction of Products". Plasma Chemistry and Plasma Processing, 7 (1987) 3, 275-297.
- /4/ DEARDORFF, D. K. et al., J. Less Common Metals, 18 (1969) 11.
- /5/ KOLESNIKOV, A. V., BOLOTOV, A. V., PHILIKOV, M. N., "Some Aspects of Refractory Oxides Evaporation in Reductive Plasma Flows". International Symposium on Plasma Chemistry - 8, Tokyo, 1987, Paper number P-168, 2117-2120.
- /6/ KATO, A., HOJO, J., and OKABE Y., "Formation of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides and Carbides by Vapor Phase Reaction". Memoirs of the Faculty of Eng., Kyushu Univ., 41 (1981) 4, 319-334.
- /7/ KOLESNIKOV, A. V., et al., "The Condense Phase Formation in High-Temperature Chemical Reaction". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper number P-167, 2111-2116.
- /8/ LINDROOS, SULONEN, VEISTINEN, "Udistettu Miekk-ojan metallioppi". Tekn. tiet. akat., Keuruu, Otava, 1986, 841 s.

- /9/ YOUNG, R. M., et al., "Silicon Nitride Synthesis in an Atmospheric Pressure Convection-Stabilized Arc". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper number BVIII-05, 2028-2033.
- /10/ CHANG, Y., YOUNG, R. M., and PFENDER, E., "Thermochemistry of Thermal Plasma Chemical Reactions. Part II. A Survey of Synthesis Routes for Silicon Nitride Production". Plasma Chemistry and Plasma Processing, 7 (1987) 3, 299-316.
- /11/ HOLT, J. B., MUNIR, Z. A., "Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment". Journal of Materials Science, 21 (1986) 1, 251-259.
- /12/ SHKIRO, V. M., et al. "Preparation of Tantalum Carbides by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)". Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 18 (1979) 4(196), 227-230.
- /13/ SHKIRO, V. M., et al. "Reactive Properties Exhibited by Various Types of Carbon during the Preparation of Titanium Carbide by Self-Propagating High-Temperature Synthesis". Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 18 (1979) 10(202), 684-687.
- /14/ STORMS, E. K., "The Refractory Carbides". Academic Press, New York, 1967, s.3.
- /15/ CHANG, C. W., and SZEKELY, J., "Plasma Applications in Metals Processing". J. Metals, 34 (1982) 2, 57-63.
- /16/ HOLLAHAN, J. R., and BELL, A. T., "Techniques and Applications of Plasma Chemistry". New York, Wiley, 1974.
- /17/ ESCHENBACH, R. C., BARCZA, N. A., and REID K. J., "Plasma Torches and Plasma Torch Furnaces". Plasma Tech. in Metall. Processing, Iron and Steel Society, Inc., 1987.

- /18/ LIANXI, Z., "The Pilot Scale Experiment on Producing Ultrafine Powder of Titanium Nitride by R.F. Plasma". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper number P-163, 2087-2092.
- /19/ NOGUCHI, H., KIJIMA, K., and KONISHI, M., "Ultrafine SiC Powders Prepared by Plasma CVD". ISPC-8, Tokyo, Paper number P-169, 2122.
- /20/ BABA, K., SHOHATA, N., and YONEZAWA, M., "Preparation of Ultrafine AlN Powder Using RF Plasma". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper number BVIII-06, 2035-2039.
- /21/ KONG, P. C., et al., "Synthesis of β -WC_{1-x} in an Atmospheric-Pressure, Thermal Plasma Jet Reactor". Plasma Chemistry and Plasma Processing, 3 (1983) 1, 118.
- /22/ BOULOS, M. I., IEEE, Trans. Pl. Sc, PS-6, 93, 1978.
- /23/ SUNDSTROM, D. W., and DeMICHIELL, R. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 10 114 (1971).
- /24/ PFENDER, E., LAU, Y. C., KONG, P., "Plasma Synthesis of Ceramic Powders by Injection of Liquid Precursors". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper number S5-04, 2381-2386.
- /25/ MEYER, T. N., et al., "Plasma Synthesis of Ceramic Powders". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper number BVIII-01, 2006-2011.
- /26/ SHAH, A., and ETEMADI, K., "Thermal Plasma Synthesis of Aluminium Nitride". ISPC-8, Tokyo, 1987, Paper Number P-160, 2071-2074.
- /27/ FAUCHAIS, P., BOUDRIN, E., COUDERT, J. F., "High Pressure Plasmas and Their Application to Ceramic Technology". Plasma Chemistry IV, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag, 1983, 62-183.

- /28/ VOGT, G. J., et al., "Novel RF-Plasma System for the Synthesis of Ultrafine, Ultrapure SiC and Si₃N₄". Plasma Processing and Synthesis of Materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 30; Symp. held Nov. 1983 in Boston, Massac., U.S.A.; Elsevier Science Publishing Co., Inc, 1984.
- /29/ Annual Report, Fiscal Year 1985/1986, Materials Processing Center, Massac. Inst. of Tech., Cambridge, Massachusetts.
- /30/ MILLBERG, L. S., "The Synthesis of Ceramic Powders". Journal of Metals, August 1987, 9-21.
- /31/ TAKAHASHI, T., ITOH, H., and FUKAO, K., "Synthesis of ZrC_xN_y Films by Chemical Vapour Deposition". J. Less-Common Met., 80 (1981) 2, 171-177.
- /32/ IWAMA, S., HAYAKAWA, K., and ARIZUMI, T., "Ultrafine Powders of TiN and AlN Produced by a Reactive Gas Evaporation Technique with Electron Beam Heating". J. Cryst. Growth, 56 (1982) 2, 265-270.
- /33/ SAMOSONOV, G. V. i VINICKIJ, I. M., "Tugoplavkie Soedinenija", Moskva 1976.
- /34/ BARIN, I. and KNACKE, O., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances". Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg and Verlag Stahleisen m.b.H, Düsseldorf, 1973.
- /35/ "Powder Diffraction File Search Manual". Joint Committee on Powder Diffraction Standards, U.S.A., 1976.
- /36/ STORMS, E., "The Refractory Carbides", Academic press, U.S.A., 1967.

Table 15. Nitrides Synthesis

Nitride (case)	Reactants, Carrier gas	Plasma gas (l/min)	I (A)	V _a (V)	P (kW)	Quenching techniques Form of final products	Reaction yield	Ref. (year)
TiN (1)	Ti powders (200 mesh) (0.5 g/min)					No information about quenching		261)
	N ₂ 1 l/min	N ₂ 5			12	Finely divided powder (.75 to 7.5 μm)	100% TiN	262) 263) (1960) (1964) (1965)
	Tubular injector ring below plasma generator							
(2)	Solid cylinder of TiH ₂ in the plasma stream.	N ₂					100% TiN	264) (1970) (1971)
(3)	Densified, plasma prepared, TiB ₂	N ₂					Final product contains TiB ₂ impurities	
(4)	Cylinder 2 TiO ₂ + B ₄ C + 3 C	N ₂					TiN + T ₁ B ₂ as a major impurity	
(5)	Ti metal button (10 g) in a water cooled copper crucible. Transferred arc on the crucible	N ₂ 1.5-4	60-120		3-7	Diffusion of nitrogen in the liquid metal. Powders are collected on the cold walls		265) (1968)
(6)	Ditto	do	do		do	Jv. the authors have determined diffusion coefficients of nitrogen in molten Ti A comparison with diffusion theory is proposed		(1973)
(7)	Ti powders (500 mesh) (Ar + N ₂) (11, 11 l/min)	Ar 9	HF Plasma 4 MHz		5-35	Products are condensed on the inner walls of water cooled pyrex glass cylinder	100% TiN (non-stoichiometric)	267) (1977)
(8)	Ti metal cylinder in a water cooled copper crucible. Non transferred arc.	N ₂ 4	70	150	10.5	Products are condensed on the cold walls of the reactor	85 % after 20 min. Crucible at 2 cm from nozzle exit.	268) (1968)
(9)	TiCl ₄ (gas)	64 N ₂ + 36 Ar 24					40 l (TiCl ₄) per g (TiN) 7%	269) (1964)
(10)	TiCl ₄ (gas) in Ar + H ₂ mixture	N ₂				Cooled quenching tube after nozzle exit.	7.09 l (TiCl ₄) per g (TiN) 42.1 % 10.2 kWh/g (TiN)	270) 271) (1969) (1970)
ZrN (11)	ZrH ₂ in the plasma stream.	N ₂					Pure ZrN; 100%	264) (1970)
(12)	ZrB ₂ in the plasma stream	N ₂ NH ₃					Partial conversion	
(13)	Zr metal button (10 g) in a water cooled copper crucible. Transferred arc on the crucible.	N ₂ 1.5-4	60-110	55-75	4.7	Powders are collected on the cold walls of the reactor. Products formed in the crucible with molten metal are analysed by Xrays. Diffusion coefficients of N in molten Zr are determined. (comparison with theory) Superconducting temperature of nitrides is determined		272) 273) 274) (1968) (1972) (1975)

Nitride case)	Reactants, Carrier gas	Plasma gas (l/min)	I (A)	V _a (V)	P (kW)	Quenching techniques Form of final products	Reaction yield	Ref. (year)
(14)	Zr metal button (10 g) in a water cooled crucible. Transferred arc on the crucible	Ar 2.5 0-4.5	60-120			The concentration distributions in the crucible products are analysed by X ray. Dissolved amount of oxygen linearly increases with reaction time and air flow rate. Dissolved amount of nitrogen increases parabolically with reaction and air flow rate. Nitrogen penetrate in the inner region of the metal, but oxygen stay in the surface region.		²⁷⁵⁾ (1972)
(15)	Zr metal cylinder in a water cooled crucible. Non-transferred arc	N ₂ 4	70	150	10.5	Products are found in the crucible and on the cold walls of the reactor	87% after 20 min with crucible at two cm from nozzle exit	²⁶⁸⁾ (1968)
(16)	ZrO ₂ in the jet of an HF plasma	Ar-N ₂ (95% N ₂)						²⁷⁶⁾ (1964)
TaN (17)	A Ta metal rod in a water cooled crucible Transferred arc.	N ₂ 1-4	20-120	80	1.9 to 9.6	Powders are condensed on a water-cooled coil placed around the reaction zone	Mainly TaN, some Ta subnitrides, Ta	²⁷⁷⁾ (1966)
(18)	Ta chloride + N as carrier gas	H 74	200	117	23 Energy yield 45%	Fine divided powder in the water-cooled reactor		²⁷⁸⁾ (1966)
AlN (19)	Al metal rod in a water cooled crucible. Non-transferred arc	N ₂ 2.8	50	150	7.5	Powders are condensed on the cold walls of the reactor	98% after 4-7 mn at one cm from nozzle exit	²⁶⁸⁾ (1970)
(20)	From Al A cube of metallic Al (10 × 10 × 10 mm ³) in a water-cooled crucible	N ₂ 1.5-4	60-100	60	3.6-6	A dendrite crystal grew from the metal surface. Powders are collected on the cold walls.	Crucible products 37,6% Powders 5.86%	²⁷⁹⁾ (1968)
(21)	Compact Al powder in a water-cooled copper crucible Non-transferred arc	N ₂ 25	250	70	17.5	Powders are collected on the cold walls. A dendrite crystal grew from the molten metal in the crucible.	98% in the crucible 50% for powders (Al as major impurity)	⁶⁾ (1976)
(22)	Al ₂ O ₃ -C(s) pellet in a water cooled copper crucible. Transferred arc.	N ₂ 1.5-4	60-100		3-6	Powders are collected on a water-cooled copper coil placed around the reaction zone and in the crucible	70% AlN in the crucible with unreacted Al ₂ O ₃ . 16% AlN on the coil	²⁸⁰⁾ (1968)
(23)	From Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ C pellet in a graphite crucible. Transferred arc.	N ₂ 1.5-4	50-100			Powders are collected on a water-cooled copper coil anode. placed around the reaction SiO (+ Si, SiC as zone, and on the crucible.	Al ₂ O ₃ -AlN-SiC on the impurities) on the coil	²⁸¹⁾ (1971)
(24)	From Al ₂ O ₃ Al powders + AlCl ₃ carried in NH ₃	N ₂				Corrosion problems		²⁸²⁾ (1968)
Si ₃ N ₄ (25)	Si cylinder in a water-cooled copper crucible. Non-transferred arc	N ₂ 2.8	90			Powders are collected on the cold walls of the reactor.	55% α-Si ₃ N ₄ mainly) after 10 min at three cm from nozzle exit	²⁶⁸⁾ (1968)
(26)	Si powder compacted in a water-cooled copper crucible. Non-transferred arc	25	250	70	17.5	Powders collected on the cold walls. Almost unreacted silicon in the crucible.	100% α-Si ₃ N ₄ on the cold walls (analysis after annealing in Ar)	⁶⁾ (1976)

Nitride (case)	Reactants, Carrier gas	Plasma gas (l/min)	I (A)	V _a (V)	P (kW)	Quenching techniques Form of final products	Reaction yield	Ref. (year)
Si ₃ N ₄ (27)	Si powders (75 μ) injected in the plasma jet	N ₂ 33			17	Powders are collected on the cold walls and in the gases passing out of the plasma zone	Up to 54.11 % Si ₃ N ₄ (chemical analysis). X-rays analysis shows that amorphous nitride is formed.	283) 294) (1978) (1977)
(28)	Si powders (15–35 μm) (15 g/h) injected in an NH ₃ —HF plasma	NH ₃ 10.5	HF Plasma 8.2 MHz		10	Powder are collected on a water cooled stainless steel cylinder down- stream from the jet.	Very fine powders are collected. 85 % Si ₃ N ₄ (amorphous) The authors have also synthesized AlN and SiAlON with a very good yield.	285) (1976)
(29)	3 SiCl ₄ + 16 NH ₃ injected down stream the arc 7 mole h ⁻¹ (SiCl ₄)	H ₂ 100			30	Si ₃ N ₄ powder is collected in the water cooled reaction chamber together with NH ₄ Cl powders. They are separated by sublimation. Si ₃ N ₄ powders are amorphous. They can be partially crystallized to α—Si ₃ N ₄ by heating for one hour at 1150 °C in vacuum.		289) (1974)
W ₂ N (30)	W powders injected down stream the arc (500 mesh)	N ₂ 5			6	Cold quenching tube (1/4" o.d.) below the powder feed ring	25% conversion to W ₂ N	261) (1960)
(31)	W metal rod placed in a water cooled copper crucible. Transferred arc.	N ₂ 1.5–4			6–9	Powders are collected on the water-cooled copper coil placed around the reaction zone.	34% of W ₂ N in the collected powders	286) (1968)
Hg ₃ N ₂ (32)	Hg powders injected down stream the arc (2 g/min)	N ₂ 2.5			12–15	Powders are simply collected in the water- cooled reaction Vessel	40% conversion to Hg ₃ N ₂	261) (1960)
Mo ₂ N (33)	Mo metal rod placed in a water cooled copper crucible. Transferred arc.	N ₂ 1.5–4			5–8	Powder are collected on the water-cooled copper coil placed around the reaction zone.	40% in the collected powders	286) (1968)
HfN (34)	Hf metal rod placed in a water cooled copper crucible. Non transferred arc.	N ₂ 4.6	90			Powders are collected on the cold walls of the reactor	81% conversion after 30 min of reaction at 1–2 cm from nozzle exit	268) (1968)
BN (35)	Boron powders injected in the jet	NH ₃ 25	110	135	15			287) (1962)

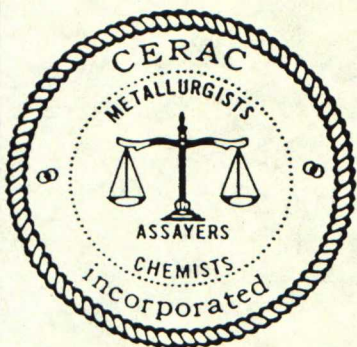
Carbides Synthesis

Carbides case)	Reactants, Carrier gas	Plasma gas (l/min)	I (A)	V _a (V)	P (kW)	Quenching techniques Form of final products	Reaction yield	Ref. (year)
ZrC								
(1)	(ZrO ₂ + C) Solid mixture in the plasma jet	Ar	HF Plasma			ZrC has been obtained depending on the ZrO ₂ /C mixture ratio		²⁷⁶⁾ (1964)
(2)	ZrO ₂ powders fed in the jet	Ar + C ₆ H ₆				ZrC has been obtained		
(3)	ZrSiO ₄ + C Mixtures in a water cooled crucible transferred arc	4 Ar Ar + H ₂	150			The products are found in the crucible in solid form and on the cooled coil as powders	Up to 10.8 wt % of the crucible products are ZrC. Other products are Zr, Si, SiC, SiO ₂ , C. Powders on the coil are SiO	²⁹¹⁾ (1973)
(4)	ZrH ₂ + C or ZrO ₂ + C solid mixtures in a crucible. AC arc between anode and crucible	He 15	300 DC + 200 AC super imposed	35			ZrC with unreacted ZrO ₂ , no Zn metal detected	²⁶⁴⁾ (1970) (1971)
TaC								
(5)	Ta ₂ O ₅ , C solid mixtures in a water-cooled Cu crucible. Transferred arc	Ar				The analysed products are found in solid form in the crucible	The identified products are TaC, Ta ₂ C depending on the C/Ta ₂ O ₅ mixture ratio	²⁹²⁾ (1975)
(6)	Tantalum chloride fed together with CH ₄ in H ₂ plasma	H ₂ 74	200	117 V	10.5 kW (45 %)	Products are quenched in a water-cooled vessel		²⁷⁸⁾ (1966) ²⁹³⁾ (1967)
(7)	Ta or Ta ₂ O ₅ powders feeded which CH ₄ in an helium plasma						For the best experimental conditions 72% TaC, 14% Ta ₂ C conv. from Ta 24% Ta, 17% TaC conv. from Ta ₂ O ₅	³⁾ (1971)
TiC								
(8)	TiCl ₄ carried by H ₂ + CH ₄ or C ₂ H ₂ carried by H ₂	20	80	90	7.2	Products are quenched in a quenching tube. Powders 0.02-0.35 μm	TiC with a yield of 98.2% of the theoretical yield	²⁹⁴⁾ (1970)
(9)	TiCl ₄ + H ₂ and CH ₄ 6 g/min TiCl ₄ 1 g/min CH ₄	H ₂					92% TiC	²⁹³⁾ (1967)
(10)	TiCl ₄ + H ₂ + CH ₄ 0.12 mole/min TiCl ₄ + 10 l/min H ₂ 8.5 l/min CH ₄	H ₂ 100			30	Products are quenched in a water-cooled vessel 100 Å- to 400 Å powders	70% conversion to TiC	²⁸⁹⁾ (1974)
(11)	TiH ₂ + C or TiO ₂ + C in a crucible. AC arc between anode and crucible	He 15	300 DC + 200 AC	35 80			9 kW/kg DC + + 13 kWh/kg AC TiH ₂ is completely converted into TiC. TiO ₂ is completely converted into TiC with carbon impurities	²⁶⁴⁾ (1970 to 1971)

Carbides (case)	Reactants, Carrier gas	Plasma gas (l/min)	I (A)	V _a (V)	P (kW)	Quenching techniques Form of final products	Reaction yield	Ref. (year)
SiC (12)	SiCl ₄ + CH ₄ in an H ₂ plasma CH ₄ /SiCl ₄ , mole. ratio of 5	H ₂				Powders in the water-cooled vessel 100–200 Å powders	Non-pyrophoric SiC powders	²⁸⁹⁾ (1974)
(13)	SiCl ₄ or SiCl ₃ CH ₃ or SiCl ₂ (CH ₃) ₂	H ₂ + Ar, vol. % (80, 20) 50			19	Powders in the water-cooled vessel 500 Å powders	Almost pure β-SiC (with 1 % α-SiC)	²⁹⁵⁾ (1977)
(14)	Methylchlorosilanes + Ar fed down stream from the jet	Ar, H ₂ 121 scFh 44 scFh	HF Plasma 50 kW, 4 MHz			Products are collected in a filter placed down stream from the jet; Powders of 1 μm approx.	β-SiC 80% of the total products	²⁹⁶⁾ (1972)
(15)	Si + C or SiO ₂ + C in a crucible. AC arc between anode and crucible	He 15	300 DC 200 AC	35 80		Products contain unreacted Si when working with (Si, C) and unreacted SiO ₂ when working with (SiO ₂ , C)	β-Si 14.6 kWh/kg DC + 20.8 kWh/kg AC β-Si 17.5 kWh/kg DC + 25 kWh/kg AC	²⁶⁴⁾ (1970 to 1971)
NbC	Nb ₂ O ₅ /C solid mixture in a water-cooled crucible. Transferred arc.	Ar 4	130			A silvery-white metallic cake is obtained on the graphite hearth anode	NbC, Nb ₂ C 10 wt % unreacted Nb graphite 1 wt %	²⁹⁷⁾ (1974)
MoC (17)	C/MoO ₃ solid mixtures and C/(MoO ₃ + TiO ₂) solid mixtures in a WC crucible	Ar 4				A silvery-white metallic cake is obtained on the graphite hearth anode	Hexagonal or a mixture of Hexagonal and cubic MoC is obtained with MoO ₃ /+ C. Cubic Mo ₃ Ti ₂ C ₂ is obtained with (MoO ₃ + TiO ₂) + C	²⁹⁹⁾ (1974)
(18)	Mo _x C _y plasma prepared powders (see preceding case) fed in Ar jet	Ar 20 (.5 g/min of powders)			2.2	The powders are quenched in a water-cooled reactor	(α)-MoC _{1-x} verconducting temperature are studied	²⁹⁸⁾ (1976) ³⁰⁰⁾ (1977)
(19)	Mo/C mixture or MoO ₃ /C mixture in a crucible AC arc between anode and crucible	He 15	300 DC 200 AC	35 80		Mo ₂ C with unreacted Mo in the case of Mo + C Mo ₂ C, MoC, Mo and unreacted MoO ₃ in the case of MoO ₃ + C	7 kWh/kg DC 8 kWh/kg AC	²⁶⁴⁾ (1970)
WC (20)	WC—W ₂ C plasma prepared powders (see case 18) fed in Ar jet	Ar 20			2.2	The powders are deposited in a water-cooled reactor	β-WC _{1-x} was obtained with traces of WC and α-W ₂ C	²⁹⁸⁾ (1976)
(21)	W/C solid mixtures or WO ₃ /O mixtures in a crucible. AC arc between anode and crucible	He 15	300 DC 200 AC	35 80			α-W ₂ C and WC were formed with traces of unreacted W and C (see case 19)	²⁶⁴⁾ (1974)
(22)	W or WO ₃ powders fed together with methane.	He					10 % conv. to WC 40 % conv. to W ₂ C starting with W powders. 10 % WC 30 % W ₂ C starting with WO ₃ powders + 40 % W unreacted	³¹⁾ (1971)

B ₄ C	(B ₂ O ₃ , C) or (Na ₂ B ₄ O ₇ , C) in the consumable anode of a high intensity arc	Ar + H ₂ 25 12	200 300	65	12 20	The products are quenched on a water cooled probe	The deposited products are B ₄ C with C	³⁰¹⁾ (1976)
(24)	BCl ₃ /H ₂ /CH ₄ mixtures fed in an argon plasma jet	Ar	HF Plasma 30 kW	5 MHz	28	Products are quenched in a water cooled tube	The highest, conversion of BCl ₃ to boron carbide was obtained at low BCl ₃ flow rate 20 g/min, high H ₂ /BCl ratio of 8, stoichiometric BCl ₃ /CH ₄ ratio of 4.	³⁰²⁾ (1975)

The authors have extensively studied the reaction conditions and have suggested a reaction mechanism for boron or boron carbide formation from BCl₃.



CERAC^{incorporated}

Certificate of Analysis

MATERIAL B-1121 BORON METAL, B
-325 mesh
Typically 99% pure

LOT NUMBER X8455

1. SPECIFIC ANALYSIS OR PROPERTY

Fisher Size = 11.52 micron

2. SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

Al	<.06%	Mg	.02%
Ca	.01	Mn	.03
Cu	.001	Si	.11
Fe	.11		

3. X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS (if applicable)

FILM NUMBER D-13639

B matches PDF'11-618, Rhombohedral

CERAC, incorporated

Mailing Address ... P.O. Box 1178, Milwaukee, WI 53201
Plant/Laboratory... 407 N. 13th St., Milwaukee, WI 53233

Ronald L. Coates

by Dr. Ronald L. Coates/Q.C. 070987 e

Titaani: Special Titanium Metal, Grade A, 99%

Partikkelikoko: 200 mesh (n. 75 μm)

Valmistaja: Fisher Laboratory Company

Fisher Scientific Company

Huomautuksia: ei tietoa hapen määrästä eikä muista epäpuhtauksista

Hiili: Aktiivihiili analyysessä varten, tuote n:o 2186

Epäpuhtaudet (max): Cl 0,01 %

SO₄ 0,01 %

raskasmetalleja (esim. Pb) 0,003 %

Fe 0,03 %

Zn 0,001 %

Liukenevia ainesosia (max): etanoliin 0,2 %

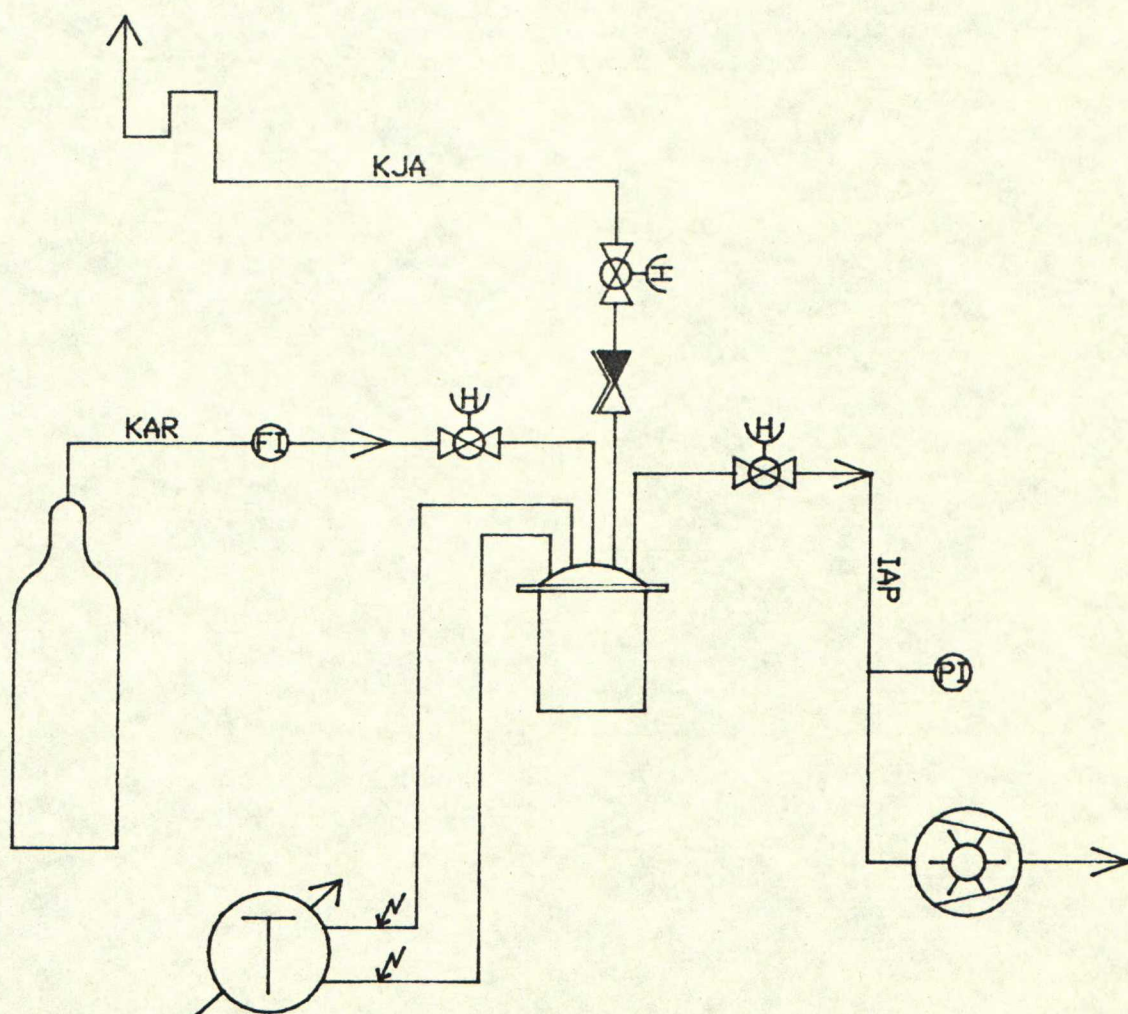
suolahappoon 1 %

veteen 0,5 %

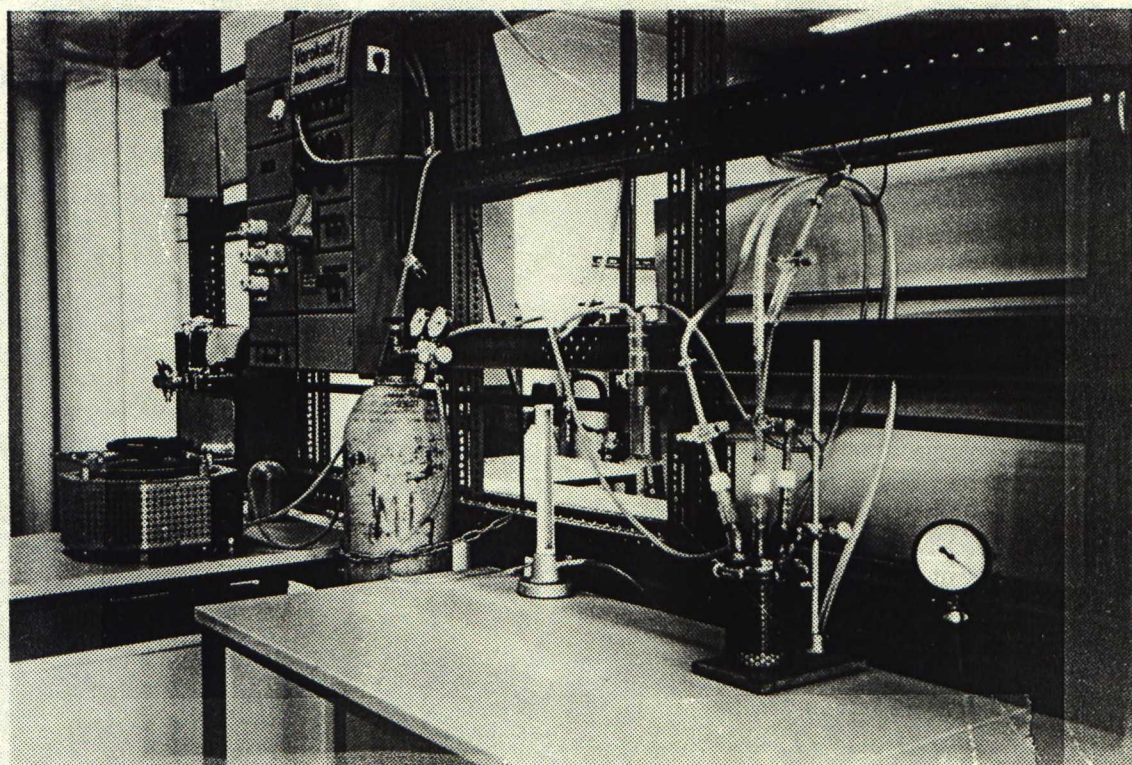
Valmistaja: Merck

Huomautuksia: ei tietoa partikkelikoosta, arviolta n. 50 μm

Liite 3: Koelaitteiston kaavio ja valokuva



Koelaitteiston kaavio



Valokuva koelaitteistosta.

Liite 4. Referenssinäytteiden tuotetiedot ja näytteiden röntgendifraktioanalyysien tulokset.

Referenssi-TiC_x: Titaanikarbidi, TiC, varasto n:o 1195

Partikkelikoko: -150, +325 mesh (n. 100-50 µm)

Valmistaja: Cerac, Incorporated

Huomautuksia: ei tietoa epäpuhtauksista

Referenssi-TiB₂: Titaaniboridi, TiB₂, varasto n:o 1132

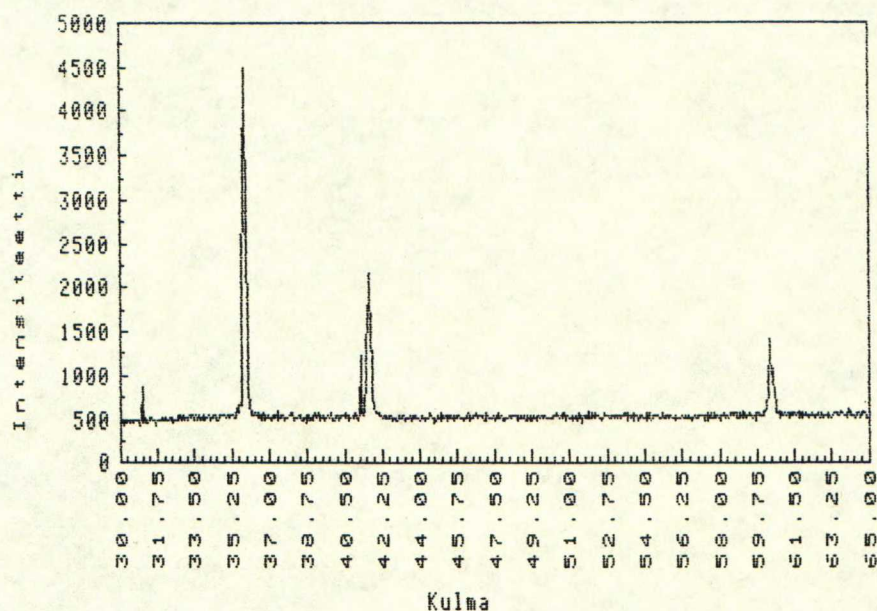
Partikkelikoko: -150, +325 mesh (n. 100-50 µm)

Valmistaja: Cerac, Incorporated

Huomautuksia: ei tietoa epäpuhtauksista

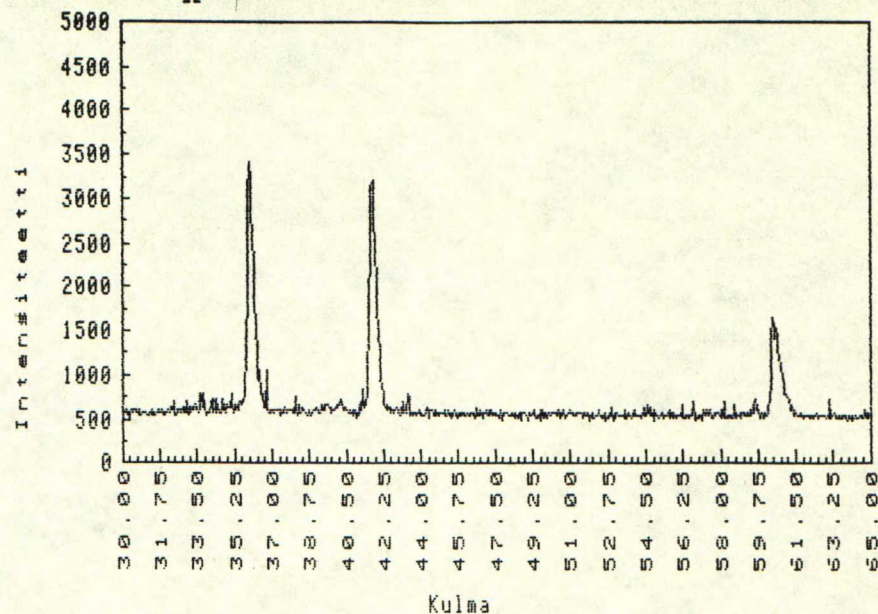
Röntgendifraktioanalyysien tulokset:

Referenssi-TiC_x



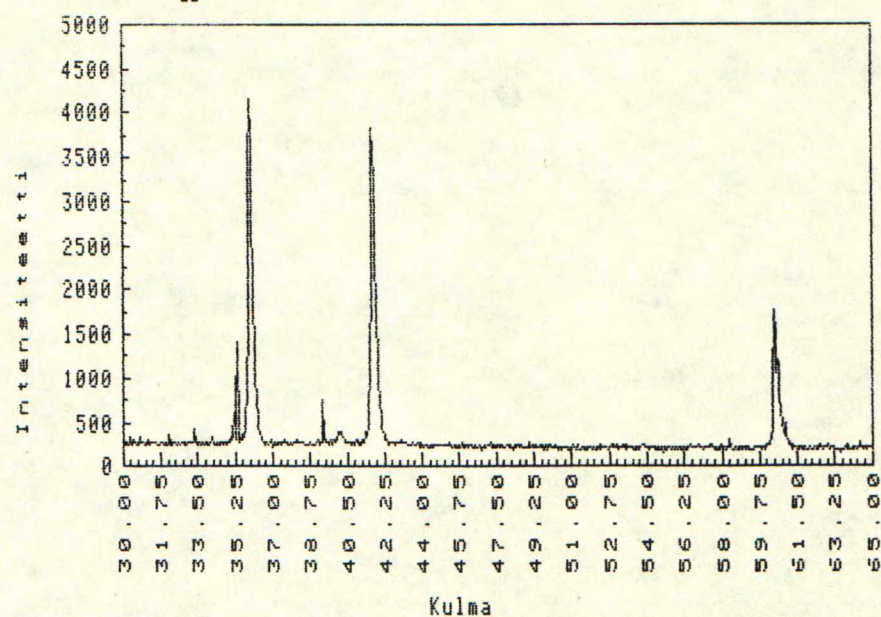
Kulma	d-arvo	intensiteetti
35.823	2.5066	988
38.162	2.3582	220
41.631	2.1694	615
45.806	1.9809	230
51.765	1.7660	214
52.116	1.7549	225
60.383	1.5329	480

Tyhjö-TiC_x



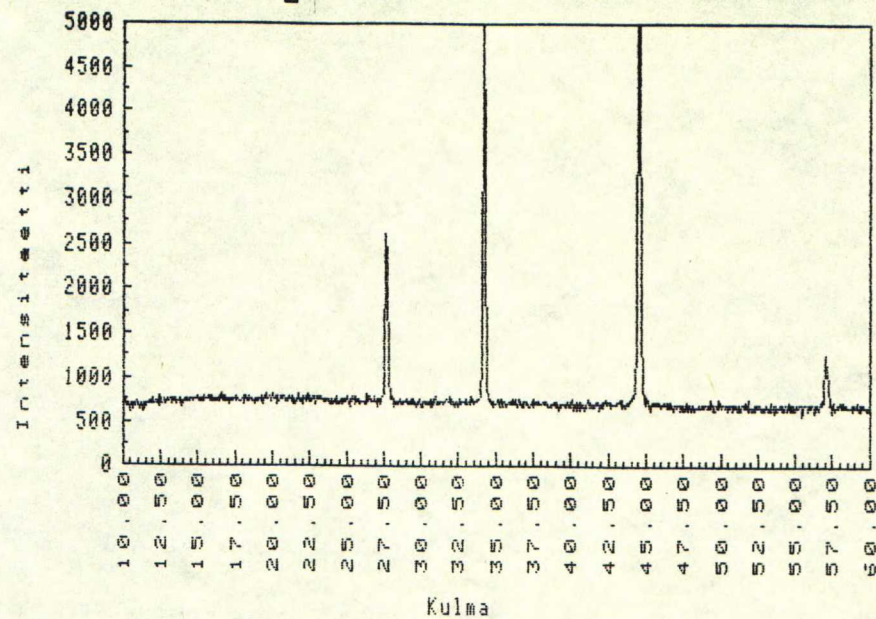
Kulma	d-arvo	intensiteetti
31.330	2.8551	372
33.610	2.6664	241
35.948	2.4982	1363
40.031	2.2523	270
41.746	2.1637	1292
60.461	1.5311	616

Argon-TiC_x



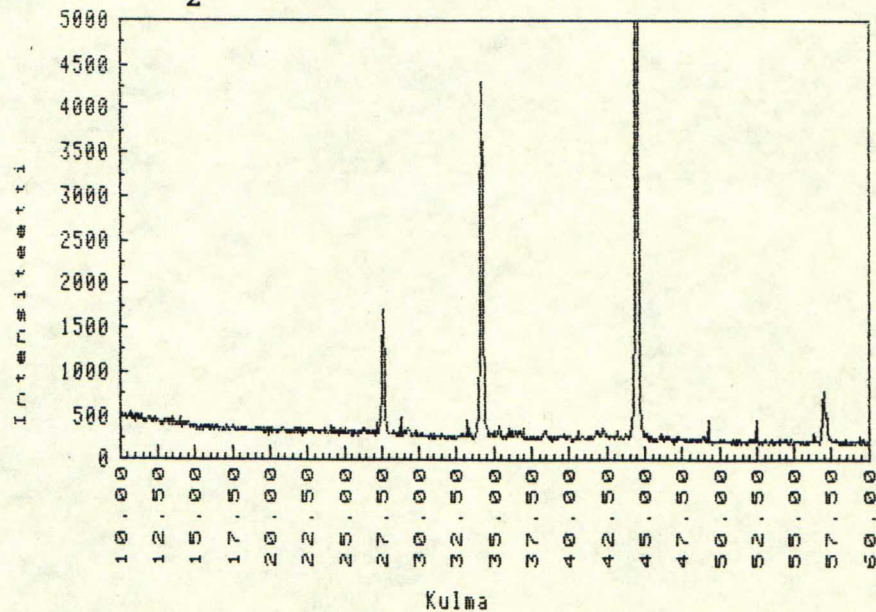
Kulma	d-arvo	intensiteetti
33.575	2.6691	90
35.944	2.4984	1607
38.964	2.3115	118
40.168	2.2449	159
41.736	2.1641	1442
43.091	2.0992	112
47.855	1.9007	86
49.039	1.8576	101
51.099	1.7874	84
52.157	1.7536	77
60.485	1.5306	707

Referenssi-TiB₂



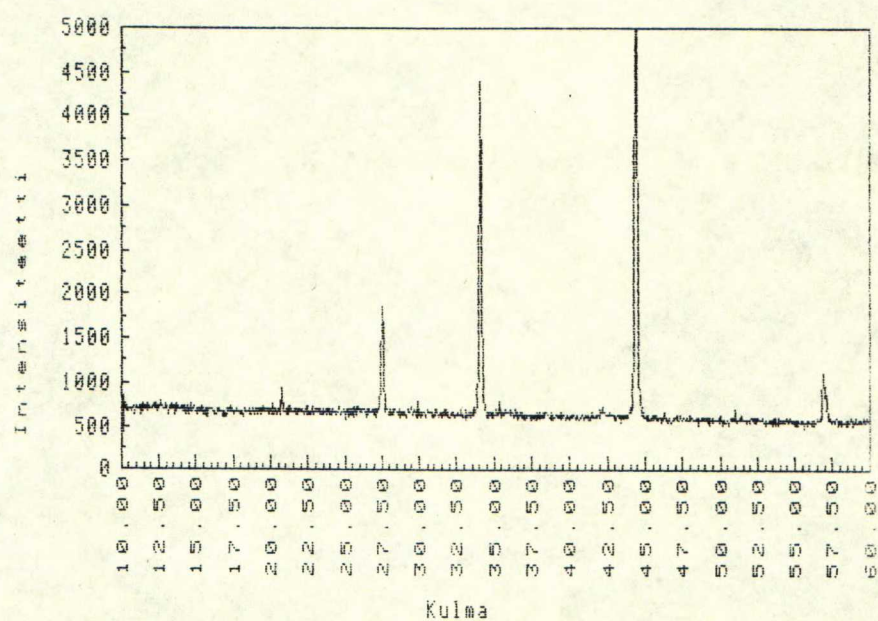
Kulma	d-arvo	intensiteetti
27.684	3.2222	847
28.907	3.0886	309
29.973	2.9812	334
34.179	2.6233	1997
44.491	2.0363	2432
47.463	1.9155	281
57.035	1.6147	468
57.632	1.5994	286

Tyhjö-TiB₂



Kulma	d-arvo	intensiteetti
10.903	8.1147	189
14.712	6.0211	182
18.836	4.7109	135
21.100	4.2104	137
27.593	3.2326	693
34.172	2.6239	1831
38.363	2.3463	132
43.397	2.0851	110
44.463	2.0375	2524
45.496	1.9937	104
56.986	1.6160	336
59.063	1.5640	74

Argon-TiB₂

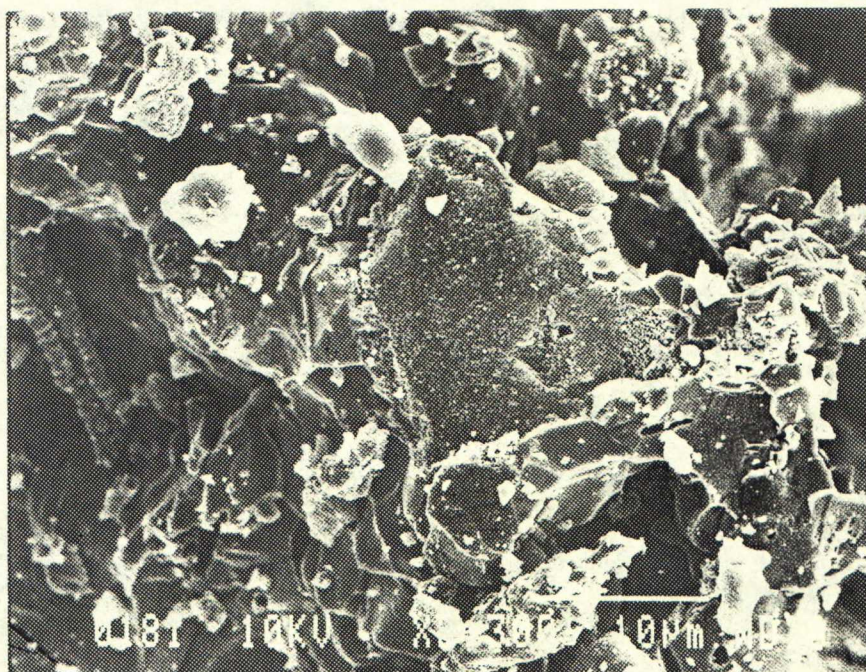


Kulma	d-arvo	intensiteetti
27.522	3.2409	739
34.078	2.6309	1758
42.130	2.1448	286
44.384	2.0410	2767
47.471	1.9152	238
51.063	1.7886	240
56.932	1.6174	438

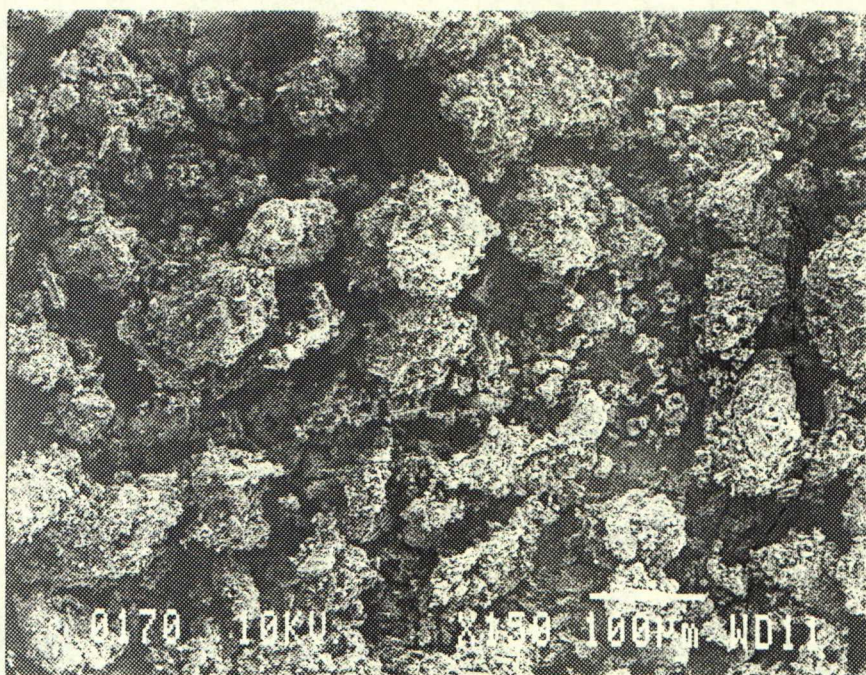
Liite 5. SEM-kuvat tuotteista.



Tyhjö-TiC_x, 150-kertainen suurennos



Tyhjö-TiC_x, 2 300-kertainen suurennos



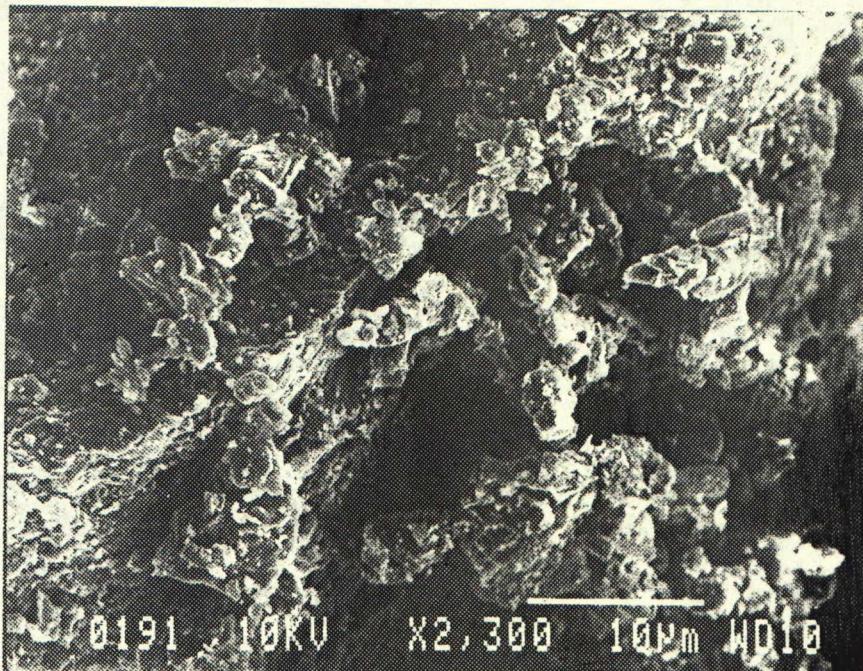
Argon-TiC_x, 150-kertainen suurennos



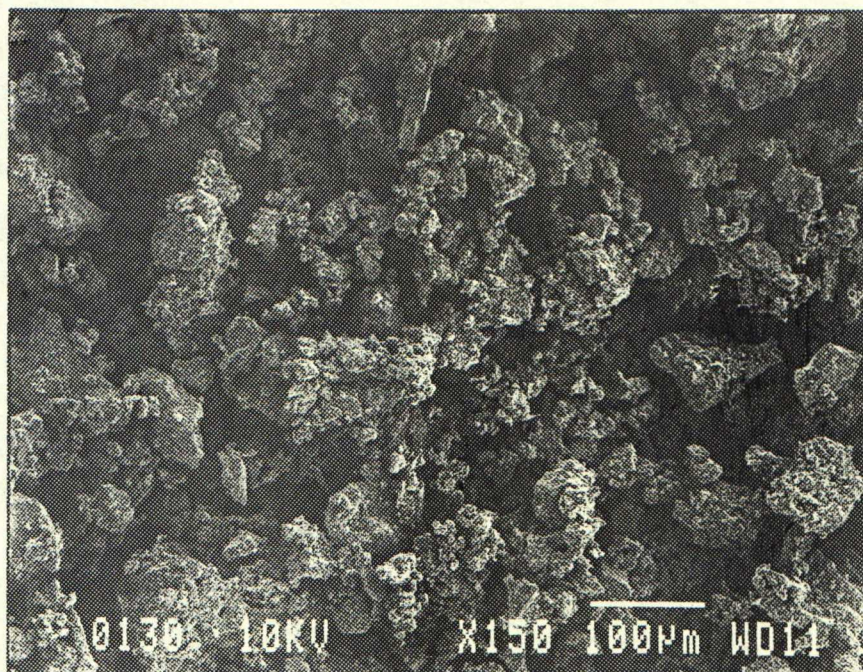
Argon-TiC_x, 2 300-kertainen suurennos



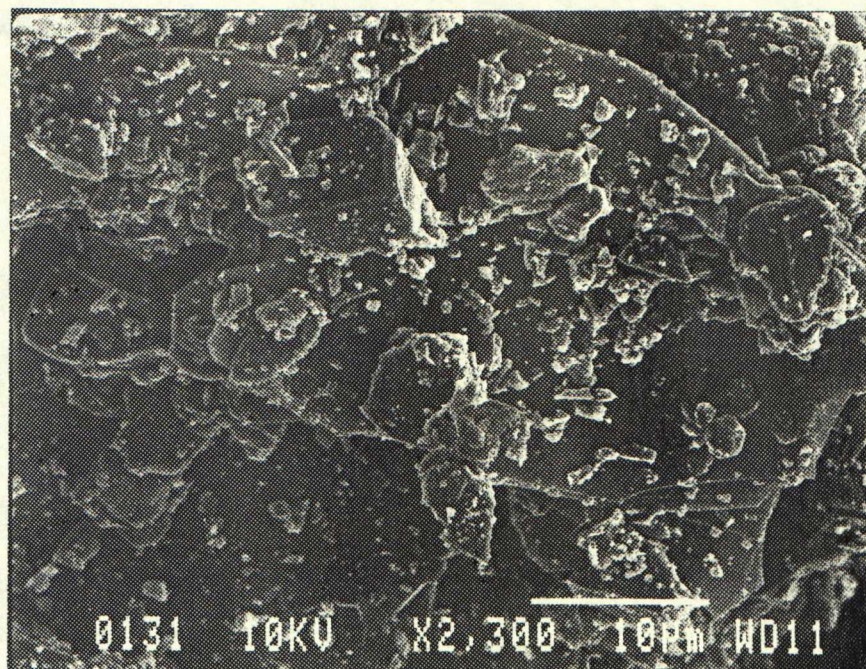
Tyhjö-TiB₂, 150-kertainen suurennos



Tyhjö-TiB₂, 2 300-kertainen suurennos



Argon-TiB₂, 150-kertainen suurennos



Argon-TiB₂, 2 300-kertainen suurennos

64 ja 65
väärin pätin

Teknillinen korkeakoulu
Materiaali- ja metalliteknikan
osaston kirjasto
PL 6200 (Vuorimiehentie 2)
02015 TKK